

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
de l'Université de PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Éric BARRILLON

Ingénieur E. N. S. I. C. — Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ
DE CARBONES PRÉGRAPHITIQUES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

APPLICATION DE LA DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES
A L'ÉTUDE DE SUBSTANCES HÉTÉROGÈNES

Soutenues le

1962

devant la Commission d'examen

MM. J. CHAPELLE

Président

H. BRUSSET

H. GUERIN

} Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
de l'Université de PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Éric BARRILLON

Ingénieur E. N. S. I. C. — Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ
DE CARBONES PRÉGRAPHITIQUES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

APPLICATION DE LA DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES
A L'ÉTUDE DE SUBSTANCES HÉTÉROGÈNES

Soutenues le

devant la Commission d'examen

MM. J. CHAPELLE

Président

H. BRUSSET

H. GUÉRIN

} Examineurs



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	LEDERER	T Chimie biologique
DE BROGLIE	T Théories physiques	Mme DUBREIL	T Mathém. (Agrégation)
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées	Mme LELONG	T Mathématiques (E.N.S.)
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.)
PREVOST	T Chimie organique	COTTE	T Physique électricité
CHAUDRON	T Chimie appliquée	DUBOIS J.E.	T Chimie organique
WYART	T Minéralogie et Cristal.	LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.)
TEISSIER	T Zoologie	MICHEL A.	T Chimie Minérale (Orsay)
MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay)	OLMER	T Énergétique générale
AUGER	T Physique quantique et Relativité	ROUAULT	T Électricité (Orsay)
MONNIER	T Physiologie Générale	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
PIVETEAU	T Paléontologie	BARCHEWITZ	T Chimie Physique
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	BROSSEL	T Physique atomique
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	BUSSER	T Physiologie comparée
LAPFITTE	T Chimie générale	CAMUS	T Physiologie Vég. BMPV
FAYARD	T Géométrie supérieure	CASTAING	T Physique (Orsay)
COULOMB	T Physique du Globe	CURIEN	T Minéralo. et Cristallog.
Mlle COUSIN	T Biologie Animale (SPCN)	MOYSE	T Physiologie Vég. (Orsay)
CHRETIEN	T Chimie minérale	NOIROT	T Evolution des Etres Org.
DRACH	T Zoologie	PANNETIER	T Chimie générale (Orsay)
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	POSSOMPES	T Zoologie
EPHRUSSI	T Génétique	PULLMANN	T Chimie théorique
RIVIERE	T Géologie SPCN et sédim.	TEILLAC	T Physique Nucl. et Radio-activité
GAUTHERET	T Biologie Vég. (P.C.B.)	TONNELAT	T Biologie Physico-chim.
LUCAS R.	T Recherches Physiques	VILLE	T Econométrie
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	WILLEMART	T Chimie (P.C.B.)
ARNULF	T Optique appliquée	DODE	T Chimie (Orsay)
MORAND	T Physique Enseignement	FREYMANN	T Recherches Physiques
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	GUIMOCHET	T Biol. Vég. SPCN (Orsay)
FORTIER	T Mécanique exp. des Fluides	ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
DANJON	T Astronomie	Mlle JOSIEN	T Chimie S.P.C.N.
PETIT	T Biologie maritime	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	ARNOULT	T Electronique (Orsay)
GALLIEN	T Embryologie	CHAPELLE	T Physique (Orsay)
EICHORN	T Botanique	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
DE CUGNAC	T Biologie Végétale (SPCN)	DENY	T Mathématiques Gén. Orsay
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	GERMAIN	T Mécan. théor. des fluides
THELLIER	T Physique du Globe	LUCAS G.	T Géologie
L'HERITIER	T Biologie Générale (Orsay)	ALLARD	T Chimie Physique
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	BERTHELOT	T Phys. Fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
PONCIN	T Mécanique Générale	BRICART	T Météorologie et phys. de l'atmosphère.
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des Nombres	Mme ALBE-FESSARD	T Psychophysiologie
QUELET	T Chimie Organique	FRIEDEL	T Physique des Solides (Ors)
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	M. JULIA	T Etudes des Moléculaires naturelles complexes
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	LENDER	T Biol. Animale (SPCN) Orsay
CUVILLIER	T Micropaléontologie	MAGAT	T Physico-chimie des radio-éléments
JUNG	T Pétrographie	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique	MONOD	T Chimie du métabolisme
WIEMANN	T Chimie organique et struc.	BERNOIT	T Physiol. Anim. (Orsay)
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste (Orsay)	DE POSSEL	T Analyse numérique
YASSY	T Physique de l'atmosphère	CHARLOT	T Chimie analytique
DESTOUCHES	T Théories Physiques	HAISSINSKY	T Radiochimie
AMIEL	T Chimie générale	LEMEE	T Physiol. Vég. BMPV (Orsay)
HOCART	T Minéralogie et Cristallog.	GUERIN	T Chimie M.P.C. (Orsay)
J.P. MATHIEU	T Physique (Optique)	CHATELET M.	T Chimie (P.C.B.)
COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.)	JEAN	T Physique Nucléaire (Orsay)
MAY	T Zoologie (Orsay)	MATTLER	T Physique S.P.C.N.
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie	MICHEL L.	T Phys. Théor. des Htes Energies (Orsay)
FELDMANN	T Biologie Végétale marine	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
GUINIER	T Physique des Solides (Orsay)	BERTEIN	T Electronique (Orsay)
JOST	T Physiologie comparée	BOUSSIÈRES	T Chimie des Radioéléments (Orsay)
PORTET	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique	Mme COUTURE	T Thermodynamique et Méc. Physique
SCHWARTZ	T Calcul diff. et intégral	ELLENBERGER	T Géologie appl. s/le terr.
CHOUARD	T Physiologie Végétale	FRANC	T Biol. Animale (P.C.B.)
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.)	SCHNELL	T Botanique tropicale (Orsay)
BRELOT	T Calcul diff. et intégral	STOLKOWSKI	T Physiologie générale
NORMANT	T Synthèse organique générale	ACHER	T Chimie Biol. (Orsay)
BENARD	T Chimie Minérale	BAUDOIN	T Biologie animale P.C.B.
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN
DUGUE	T Statistiques Mathématiques	BLAMONT	T Géophysique Ionosphère
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	BOURREAU	T Botanique
II RICH	T Physiologie Végétale	CURIE D.	T Physique (M.G.P.)
MARECHAL	T Optique théorique et Appl.	DURAND-DELGA	T Géologie
KIRRMANN	T Théories Chimiques	FREON	T Chimie organique (Orsay)
CHADEFAUD	T Botanique	HELLER	T Physiologie végétale
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrit.	TORTAT	T Calcul des Probabilités
SALEM	T Mathématiques générales	CALLEUX	T Géologie (S.P.C.N.)
LELONG	T Applic. de l'analyse à la géométrie	MAGNAN	T Physique (S.P.C.N.)
DEVILLERS	T Anatomie et Histologie Comp.	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. Théor. et à la Phys. Nucléaire
EHRESMANN	T Topologie Algébrique	Mlle FOURCHOY	T Biol. Végétale (SPCN)
FRANCON	T Physique (S.P.C.N.)	Mme CHOQUET-BRUHAT	T Méc. Analytique et Méc. céleste
GLANGEAUD	T Géographie phys. et Géologie dynamique	Mlle VEIL	T Physiologie Générale
GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)	LWOFF	T Microbiologie
PISOT	T Tech. Mathém. de la Phys.	SESTRUNK	T Mécan. Phys. et Expér.
ROCH	T Géologie	LACOMBE	T Métallurg. des métaux Nucl.
SCHATZMAN	T Astrophysique	BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay)
TERMIER	T Paléontologie stratig.	CABANNES	T Mécanique générale
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	LESIEUR	T Mathématiques MPC (Orsay)
LENNUIER	T Physique (M.G.P.)	MAZET	T Mécanique générale (Orsay)
RUZET	T Génétique (Orsay)	CAIRE	T Géographie phys. et Géol. Dynamique
ROUTHIER	T Géologie appliquée	COMOLET	T Mécanique des Fluides
Mme TONNELAT	T Physique Théorique	CORABOEUF	T Physiologie Animale
DIXMIER	T Mathématiques (M.P.C.)	DELLOUE	T Physique de l'exosphère
SOUCHAY	T Chimie générale	GORENFLOT	T Botanique II (Orsay)
AGRANIN	T Electrotechnique gén.	HOULLON	T Biologie Animale P.C.B.
BRUSSET	T Chimie systématique	JULLIEN J.	T Chimie P.C.B.
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	MALGRANGE	T Tech. Math. de la Phys.
Mme CHAIX	T Chimie biologique	OLIVIER	T Antropologie
Mme HUREL-PY	T Biologie Végétale (PCB)	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
PLAUX	T Chimie (M.P.C.)	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS. (Orsay)
BRUN	T Mécan. théorique des Fluides		

Secrétaire Général R. POULLAIN

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été entièrement effectué au laboratoire de Monsieur le Professeur H. Guérin qui a toujours été pour nous un guide compréhensif et bienveillant.

Que notre Maître veuille bien accepter nos sentiments de profonde reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer, tant pendant les années d'Ecole que pendant notre séjour dans son laboratoire.

Nous adressons nos vifs remerciements à MM. les Professeurs Chapelle et Brusset qui ont bien voulu faire partie de notre jury d'examen.

Nous adressons l'expression de notre sincère gratitude à la Direction Scientifique de la Compagnie PECHINEY, à Monsieur le Professeur Pâris, et à Monsieur D. Bernard, Chef du Service de Recherches Centrales et de Documentation ainsi qu'à Monsieur J.P. Givry, Chef du Laboratoire de Recherches de Fabrications de nous avoir donné la possibilité d'effectuer ces recherches.

Qu'il nous soit permis enfin de remercier tous nos amis du laboratoire pour leur sympathique concours qu'ils nous ont toujours apporté et tout particulièrement Mademoiselle M. François, dont la collaboration expérimentale nous a été si précieuse.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550215_0044

INTRODUCTION

Notre étude s'inscrit dans le cadre des travaux effectués au laboratoire du Professeur H. Guérin sur la gazéification des combustibles solides. A la suite des recherches entreprises par M. Bastick et M. Moutach sur les cokes métallurgiques, par J. Adam-Gironne et J.M. Perrot sur les cokes de sucre et par M. Jacquet sur le graphite, nous avons poursuivi une étude comparable sur les cokes de brai de houille de hautes températures et sur les cokes de pétrole. En effet, parmi les très nombreux travaux portant sur la gazéification des cokes, ces derniers n'avaient pas été étudiés jusqu'à ces dernières années et ce n'est qu'en 1960 que Walker, Kinney et Baumbach ont publié une étude portant sur 25 échantillons de brai de houille et sur un coke de pétrole. Ces auteurs se sont particulièrement attachés à l'étude de ces produits après graphitisation et n'ont donné que quelques résultats de réactivité et de surface B. E. T. sur les cokes correspondants obtenus à 1 000°C. Remarquons d'autre part que leur essai de carboxyréactivité s'effectue à 1 150°C bien que les cokes n'aient été préparés qu'à 1 000°C ; or nous allons montrer que les propriétés de ces cokes sont largement modifiées et de façon variable selon la nature du coke lors d'une chauffe de quelques dizaines de degrés au-dessus de leur température de préparation. Notre travail porte sur un nombre sensiblement égal de cokes de brai de houille et de cokes de pétrole, tous ces cokes étant préparés entre 950 et 1 400°C ; ce n'est qu'exceptionnellement que certains de ces cokes ont été graphités. La température de l'essai de carboxyréactivité a été choisie égale à 960°C de façon à ne pas modifier les cokes préparés aux températures les plus basses et à gazéifier ces produits en régime dit "chimique".

Ayant ainsi étudié les matières premières servant à la fabrication du graphite, nous examinerons ensuite le mélange coke de pétrole-brai après cuisson dans ce même intervalle de température. Nous n'envisagerons donc pas l'obtention du graphite, mais le stade intermédiaire de sa fabrication qui sert d'autre part comme anode dans la fabrication de l'aluminium par voie électrolytique. Si de nombreux auteurs se sont attachés à étudier la cinétique de combustion du graphite, aucune recherche fondamentale n'a été effectuée sur le produit intermédiaire de sa fabrication "le produit cuit". En montrant l'importance de l'interaction brai-coke lors de la cuisson de ce mélange, on peut comprendre plus facilement son évolution lors de la graphitisation ultérieure.

Ces cokes de brai de houille et ces cokes de pétrole nous ont servi d'autre part comme matières premières d'une étude portant sur la détermination de l'ordre de la réaction du "carbone" avec le gaz carbonique ; en effet, si de nombreux essais, tant sur les graphites que sur les cokes, ont eu pour objet l'évaluation de l'énergie d'activation de cette réaction, les mesures de l'ordre de celle-ci sont pratiquement inexistantes alors que leur intérêt est loin d'être négligeable.

Après avoir montré que la forme des courbes donnant la vitesse de gazéification vis à vis de l'anhydride carbonique en fonction de l'usure était caractéristique d'un type de coke donné, nous avons été amené à effectuer quelques mesures d'oxyréactivité afin de vérifier si notamment la forme de ces courbes se conservait quand on changeait de gaz réactionnel.

La courbe très remarquable obtenue avec le coke de gilsonite, aussi bien en carboxyréactivité qu'en oxyréactivité, nous a d'autre part amené à étudier ce produit.

L'exposé de notre travail comprendra donc six parties :

- I - Techniques expérimentales.
- II - Carboxyréactivité des cokes de brai de houille.
- III - Carboxyréactivité des cokes de pétrole.
- IV - Carboxyréactivité du coke de gilsonite.
- V - Oxyréactivité de ces différents cokes.
- VI - Les mélanges "coke de pétrole-brai" après cuisson (électrodes).

PREMIÈRE PARTIE

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

1 - LES ESSAIS DE REACTIVITE -

Principe : Une certaine masse de charbon en bloc ou en grains, est maintenue à température constante dans un courant de gaz carbonique ou d'air préchauffé à la même température. Elle est reliée à une balance enregistreuse et l'avancement de la gazéification est suivi par la perte de poids de l'échantillon. Durant la montée en température du four, un courant d'azote pur circule sur l'échantillon.

Différentes réalisations.

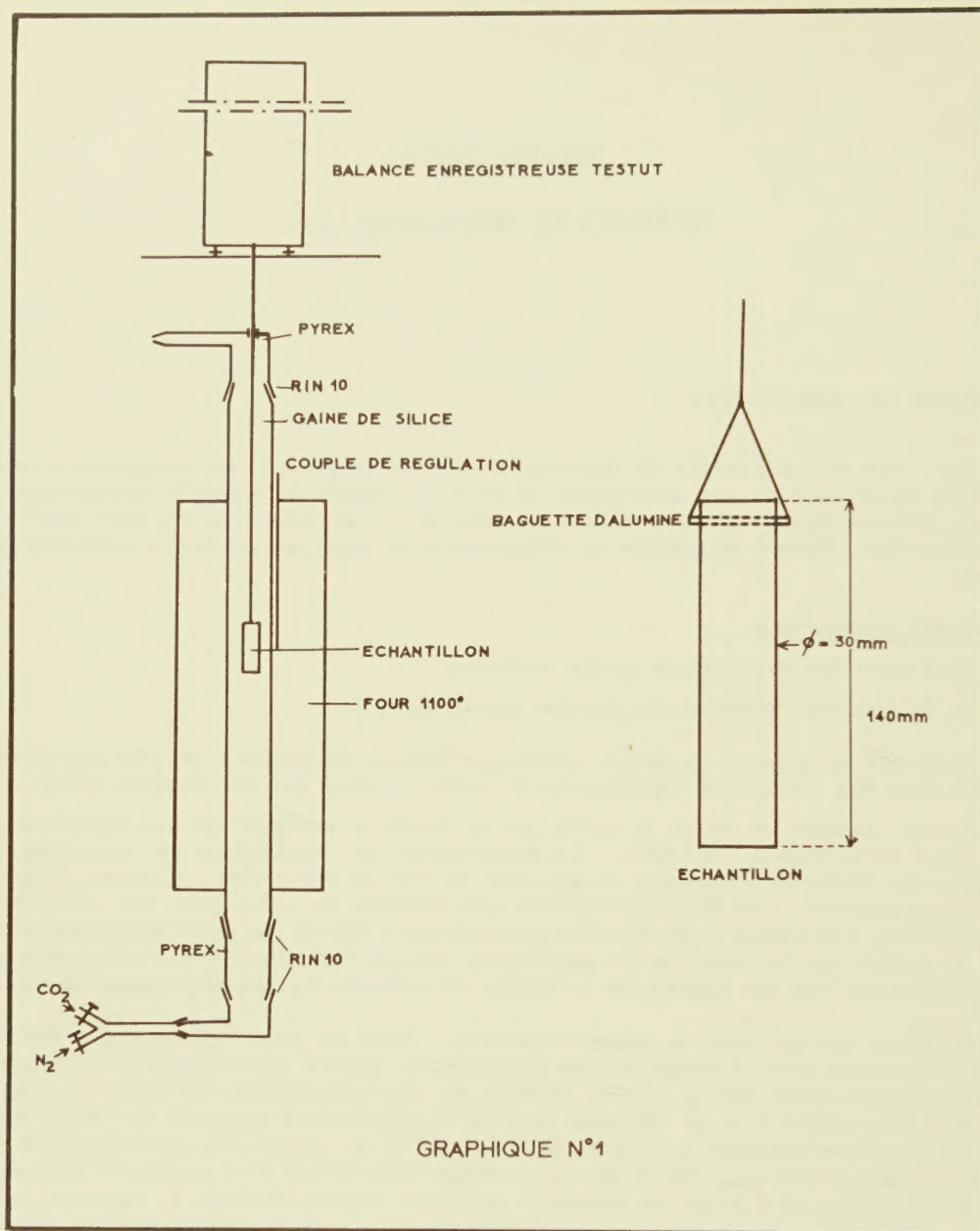
- a) Essais sur granulés ou petits cylindres.
- b) Essais sur cylindres de grandes dimensions.

a) *Essais sur granulés ou petits cylindres* : Nous avons utilisé à cet effet une thermobalance CHEVENARD dans des conditions comparables à celles décrites par M. Bastick (1957).

On suit directement la perte de poids sur un tambour enregistreur par l'intermédiaire d'un suiveur de spot de la maison ADAMEL. La température de l'échantillon est maintenue à plus ou moins $0,5^{\circ}\text{C}$, les débits des courants de gaz sont de 600 ou 900 cc/mn, la prise d'essai de 0,8 ou 1,5 g pour les granulés, elle était aussi voisine que possible de 1,5 g pour les cylindres carottés dans les électrodes. Les essais s'effectuent le plus souvent à 960°C ; à cette température la presque totalité de la surface de l'échantillon se gazéifie en régime "chimique" (*), c'est-à-dire que la vitesse de gazéification n'est pas limitée par la vitesse de diffusion du gaz réactionnel dans les pores.

b) *Essais sur cylindres de grandes dimensions* : Nous ne nous étendrons pas sur ces essais qui nous ont simplement servi à comparer les classements, quant à leur réactivité, de blocs de 150 g environ (exceptionnellement 300 g) à ceux obtenus sur des échantillons de même origine, mais de masse cent fois plus faibles (1,5 g). Un four vertical à enroulement apparent de 75 cm de longueur et de 8 cm de diamètre intérieur est maintenu à $960 \pm 2^{\circ}\text{C}$ au moyen d'un potentiomètre régulateur MECI. (Le four est alimenté sous 220 V par un montage tout ou peu 9-11 ampères). Les gaz passent dans une gaine en silice de 6,5 cm de diamètre intérieur comme l'indique la figure n° 1. La régulation du four s'effectue à l'aide d'un couple platine-rhodié - platine protégé par une gaine d'alumine introduite entre l'enroulement du four et la gaine de silice. On a mesuré le gradient de températures existant entre ce couple de régulation et un couple situé au centre de la gaine, à la place de l'échantillon. La zone d'homogénéité de température du four, voisine de 15 cm, est suffisante pour nos échantillons. Le courant de gaz carbonique, maintenu constant à une valeur de 380 l/h, peut être préchauffé par passage sur de la laine de silice portée à 960°C . La majeure partie de la vapeur d'eau est éliminée par passage sur une colonne de perchlorate de magnésium. La suspension de l'échantillon s'opère par l'intermédiaire d'une baguette d'alumine de façon à isoler le fil de suspension en alliage spécial RNC 30 des Aciéries d'IMPHY, du charbon, afin d'éviter sa carburation. La balance enregistreuse est du type "9168" de la maison Testut, dans laquelle les variations de poids de l'échantillon sont compensées par le déroulement d'une chaînette. Nous avons employé diverses chaînettes telles que pour des variations de poids de 5, 10, 15 et 50 g le stylet enregistreur se déplace de 15 cm. Le cylindre enregistreur peut tourner à différentes vitesses (un tour en une ou deux heures pour nos essais).

(*) Comme nous le montrerons ultérieurement.



Expression des résultats.

a) Lors des essais opérés avec la thermobalance CHEVENARD, nous calculons la dérivée $\frac{dp}{dt}$, donc la vitesse de réaction et l'usure $\frac{dp}{P} \cdot 100$ en un certain nombre de points de la courbe enregistrée, courbe qui donne la perte de poids en fonction du temps. Nous traçons ensuite cette vitesse instantanée de gazéification à l'instant t en fonction du taux d'usure du charbon. (Nous exprimons cette vitesse V en milligrammes gazéifiés par minute). La valeur moyenne de cette vitesse dans un intervalle donné d'usure correspond à un indice de réactivité que nous appellerons $I = \frac{1}{U} \int_0^U \frac{dp}{dt} dU$ (Guérin et Bastick (1958)).

Nous tracerons également quelques courbes exprimant la variation de la vitesse spécifique de gazéification en fonction de l'usure de l'échantillon, cette vitesse que nous appellerons R étant rapportée à l'unité de masse présente à l'instant t : $R = \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} (\% h^{-1})$.

b) A la thermobalance TESTUT, les courbes de perte de poids en fonction du temps, après un début d'allure parabolique tendent à devenir linéaires dans la majorité des cas. Les courbes que nous traçons exprimant le pourcentage d'usure en fonction du temps ont donc une allure analogue. On peut adopter comme indice de réactivité le pourcentage d'usure après un temps donné de gazéification ou plus simplement la perte de poids car tous nos échantillons ont une masse voisine de 150 g et toute la masse ne participe pas à la gazéification. Nous indiquerons donc, soit les pertes de poids après quatre heures de gazéification, soit les courbes exprimant le pourcentage d'usure en fonction du temps.

2 - LES APPAREILS POUR LA MESURE DES SURFACES B. E. T. -

Nous avons effectué nos mesures, d'une part avec de l'azote et avec de l'argon dans un appareil dérivé de celui décrit par J. Bastick (1958), d'autre part avec le krypton dans un appareil dont le principe est dû à Lahrer (1961). Signalons qu'avec ce deuxième appareil, la reproductibilité des mesures est supérieure à 1 % pour des surfaces de l'ordre du m^2/g . Pour un échantillon introduit dans l'ampoule dont la surface est voisine de $0,5 \text{ m}^2$, nous obtenons de 4 à 6 points de l'isotherme avec la même introduction de gaz, ce qui permet de déterminer rapidement la forme de l'isotherme au voisinage du point B et d'en déduire la surface. Le volume mort est mesuré une fois pour toutes avec de l'hélium pour chaque ampoule utilisée. Notons que nous ne plaçons que quelques centaines de milligrammes de grains de coke au fond d'une ampoule à fond plat de façon à n'obtenir qu'une couche mince de grains de coke : dans ces conditions le krypton n'a pas à diffuser à travers la masse du coke pour atteindre tous les grains. Dans les calculs nous avons admis que les sections des molécules adsorbées à -195°C étaient égales à :

16,2 $\text{\AA}^2$ pour l'azote

13,8 $\text{\AA}^2$ pour l'argon (Jacquet 1960)

19,4 $\text{\AA}^2$ pour le krypton (Haul 1960, Rosenberg 1936,
Sing et Swallow 1960).

Les surfaces sont donc évaluées à partir du volume de la monocouche V_m par les formules suivantes :

$S = 4,35 V_m$ pour l'azote

$S = 3,71 V_m$ pour l'argon

$S = 5,21 V_m$ pour le krypton

Le volume de la monocouche est calculé à partir de l'équation classique B. E. T. (Brunauer, Emmett, Teller 1938) qui s'applique particulièrement bien aux isothermes obtenues avec les différents coques sur lesquels porte notre étude. Ces isothermes sont en effet du type sigmoïde avec une cassure nette au niveau du point B, ce qui correspond à des énergies d'adsorption en première et deuxième couche nettement différentes. De nombreux auteurs tels que Zwietering et Van Krevelen (1954), Bond (1957), Lahiri, (1961) Chiche (1961) etc. ont signalé que les charbons et certains coques possédaient une microporosité très particulière non accessible aux gaz employés pour les mesures de surfaces aux basses températures. C'est ainsi que les coques métallurgiques 1100°C dont les surfaces obtenues avec différents gaz à la température de l'azote liquide donnent tous aux environs d'un mètre carré par gramme, alors que les surfaces mesurées au voisinage de la température ambiante avec de l'eau ou du méthanol, par exemple, sont considérablement plus élevées. Comme nous le verrons par la suite, ces différences peuvent s'expliquer par la lenteur de la diffusion des molécules dans les micropores de quelques angströms de diamètre aux basses températures.

3 - POROSIMETRE A MERCURE -

Principe : L'appareil dont nous disposons est un appareil I.F.P.-C.E.A. construit par la SN MAREP décrit par Bocquet (1961). Il permet d'opérer entre le vide et mille atmosphères et par conséquent d'atteindre des pores de diamètre compris entre 200μ et $150 \text{ \AA}$. Ecrivons en effet qu'à

l'équilibre la résultante des forces qui s'exercent sur un ménisque de mercure dans un capillaire de rayon r est nulle :

$$p\pi r^2 - 2\pi r\sigma\cos\theta = 0$$

où σ est la tension superficielle du mercure, θ son angle de contact et p la pression exercée. La première de ces grandeurs est bien connue et généralement considérée égale à 480 dynes/cm. Il n'en est pas de même en ce qui concerne l'angle de contact dont les valeurs trouvées dans la littérature s'échelonnent de 130 à 160°. Néanmoins la valeur généralement admise est de 140° ; nous l'avons adoptée. A l'aide de ces deux valeurs, on trouve :

$$d = \frac{15}{p} \quad \text{pour } p \text{ en atmosphère}$$

$$d = \frac{1103}{p} \quad \text{pour } p \text{ en cm de mercure}$$

d étant exprimé en microns dans les deux cas.

A chaque pression exercée, le mercure envahit tous les pores ayant un rayon supérieur au rayon calculé à l'aide de l'une des équations ci-dessus.

Mesures sur bloc : Nous appelons "porosité" (P) le rapport du volume de mercure introduit au volume géométrique de l'échantillon, c'est-à-dire le pourcentage en volume accessible. Nous déterminons le volume géométrique par mesure au Palmer des dimensions moyennes de blocs cylindriques. Lorsque l'on ne connaît pas le volume géométrique du bloc sur lequel porte la détermination, on adopte le volume de mercure déplacé par l'échantillon alors que le vide règne au-dessus du mercure. Ce volume est égal ou très légèrement inférieur au volume géométrique, car le mercure pénètre dans les fissures et les infractuosités de la surface de l'échantillon. Dans le cas où l'on peut calculer le volume géométrique de l'échantillon, on vérifie toujours la valeur trouvée en mesurant le volume de mercure déplacé sous vide. Nous traçons les courbes donnant la porosité cumulée atteinte en fonction des diamètres de pores. En général, il n'est pas indispensable de tracer les courbes dérivées $\frac{\Delta P \%}{\Delta \log D}$; en effet l'abscisse du point d'inflexion de la courbe cumulée donne immédiatement le diamètre des pores les plus nombreux. Par convention, nous portons négativement les porosités accessibles sous les pressions inférieures à la pression atmosphérique. Pour avoir la porosité accessible sous une pression donnée, on fait donc la somme de la porosité atteinte sous cette pression et de la porosité obtenue au-dessous de la pression atmosphérique. On adopte comme "porosité totale", la porosité calculée à partir de la densité réelle et de la densité apparente (il s'agit en fait de la densité réelle déterminée au toluène dont la valeur est très voisine de la densité réelle déterminée à l'hélium pour les cokes étudiés qui sont peu microporeux). Nous appelons "porosité non atteinte" la différence entre la "porosité totale" et la porosité obtenue expérimentalement sous 150 ou 500 atmosphères suivant les cas. Cette "porosité non atteinte" correspond donc à la porosité des micropores et à la porosité fermée.

Mesures sur grains : Etant donné qu'il n'est pas possible de mesurer avec précision le volume apparent de l'échantillon, nous rapportons le volume de mercure introduit dans le coke à la masse de coke présente. Nous exprimons donc les porosités en centimètres cubes par gramme. Il est en effet impossible d'opérer dans des conditions analogues aux essais sur blocs, car lorsque le vide règne au-dessus du mercure, les intervalles entre grains ne sont pas totalement remplis par celui-ci. Nous avons en effet constaté, que pour des granulométries assez fines, les mesures opérées à des pressions inférieures à la pression atmosphérique correspondent au remplissage par le mercure des intervalles entre grains. On n'atteint pas immédiatement la porosité interne aux grains ; plus les grains sont fins, plus il est difficile de remplir totalement les intervalles entre grains comme nous l'ont montré des mesures faites sur des tranches de granulométrie assez serrées, mais de diamètres très variables. Wiggs (1960) a signalé cette difficulté, mais a obtenu des cassures dans les courbes donnant la porosité cumulée en fonction de la pression exercée. Ces cassures lui ont permis de connaître exactement à partir de quelles pressions il commençait à atteindre la porosité interne aux grains pour chaque tranche de granulométrie. Nous n'avons obtenu qu'exceptionnellement de telles discontinuités dans nos courbes, dans le cas de produits bien particuliers (coke de gilsonite). Ces cassures qui correspondent à la fin du remplissage de la porosité intergranulaire et au commencement de la pénétration par le mercure des pores des grains se situent entre deux et cinq atmosphères suivant la granulométrie employée. Il est d'ailleurs possible d'opérer avec des billes de pyrex très peu poreuses et de montrer que toutes les mesures faites au-dessous de la pression atmosphérique sont sans signification pour des grains de diamètre inférieur au millimètre.

Nous avons donc été conduit à fixer a priori une valeur de la pression à partir de laquelle nous étions sûr d'avoir atteint tous les intervalles entre grains quelle que soit la granulométrie employée. Il est d'ailleurs certain que pour la plupart des produits, il n'y a pas de coupure franche entre la fin du remplissage des intervalles entre grains et le début du remplissage de la porosité interne aux grains eux-mêmes.

Nous donnerons donc les valeurs des quantités de mercure introduites entre dix et mille atmosphères, ce qui correspond au volume des pores compris entre $1,5 \mu$ et $0,015 \mu$ de diamètre. (Les pores de diamètre supérieur à quelques μ ne nous intéressent pas au point de vue cinétique de combustion).

4 - OBTENTION DES MELANGES DE GAZ -

La plupart des mélanges de gaz carbonique et de gaz inertes : azote, argon, hélium ont été obtenus à l'aide d'une pompe doseuse-mélangeuse de la maison WOSTHOFF. Elle se compose essentiellement de deux ensembles volumétriques à piston à simple effet qui sont entraînés par un moteur synchrone commun à démarrage automatique, avec interposition d'une combinaison de pignons interchangeables. La pompe du type A 18/3F que nous avons utilisée donne un débit constant de 36 litres à l'heure, indépendamment des proportions de mélange. Les gaz à mélanger doivent être fournis à la pompe sous pression constante, dans ces conditions la tolérance d'erreur sur la proportion de mélange est de 0,2 %.

5 - MICROSCOPIE OPTIQUE -

L'examen des cokes et des anodes a été effectué en lumière polarisée à l'aide d'un microscope universel REICHERT. Le polissage des échantillons a été réalisé sur polisseuse BUEHLER avec les papiers et les pâtes diamantées de la même maison.

DEUXIÈME PARTIE

CARBOXYRÉACTIVITÉ DES COKES DE BRAI

1 - GENERALITES -

Une vingtaine d'échantillons de cokes de brai ont été préparés par pyrogénéation de différents brais selon des lois de chauffe bien déterminées (voir annexe). Nous étudierons des brais de Neunkirchen (N), Völklingen (V), Libercourt (L), By-Rauxel (VFT), un brai d'agglomération H. G. D. (HGD) et un brai de pétrole Reilly (BP). Tous ces brais, cokéfiés à des températures comprises entre 950 et 1300°C sont des brais dits de "hautes températures". Ce sont les résidus de distillation des goudrons provenant de la décomposition pyrogénée de la houille vers 1000-1200°C. Tous ces cokes de brais, sauf un, ont été préparés au laboratoire dans des conditions bien précises, à partir de brais dont on connaît la plupart des caractéristiques usuelles.

Ces cokes de brais se différencient donc, soit par leur provenance, soit par la température maximum à laquelle ils ont été portés et qu'on désigne généralement par HTT (*), soit encore par la durée de la cuisson à cette température ou par la loi de chauffe suivie pour l'atteindre. Nous verrons que tous ces facteurs influent de façon notable sur la réactivité des cokes de brai cokéfiés seuls (ceci pour des cokes peu souillés lors de leur obtention).

Nous étudierons dans ce chapitre un coke de pétrole obtenu à partir du brai de pétrole Reilly dans des conditions analogues aux cokes de brai de houille. C'est en effet le seul coke de pétrole ayant été cokéfié en laboratoire dans des conditions analogues aux brais de houille, d'autre part son pouvoir liant a été amélioré par un traitement thermique et catalytique ; il se rapproche par ses caractéristiques analytiques des brais de houille de hautes températures.

Les examens microscopiques de ces cokes de brai montrent une texture homogène, sauf dans le cas d'un coke de brai industriel.

La principale étude sur des produits analogues est due à Walker (1961), il a montré que ces produits graphités ont une réactivité considérablement plus élevée vis à vis du gaz carbonique que les cokes correspondants. Les résultats étaient inversés pour la réactivité des échantillons vis à vis de l'air. Nous verrons que dans le cas où nous avons graphité un de ces cokes, nous obtenons des résultats différents.

Nous étudierons donc successivement :

- 2 - sur des brais Neunkirchen
 - a) l'influence de la HTT
 - b) l'influence de la loi de chauffe et de la HTT
 - c) ainsi que celle de la cokéfaction de ces brais en présence d'un support coke de brai.
- 3 - sur des brais de provenances différentes, la généralisation des résultats obtenus précédemment.
- 4 - sur un coke de brai industriel, les différences entre ce coke et les cokes de laboratoire.
- 5 - ainsi que l'ordre de la réaction sur certains de ces cokes.

2 - ETUDE DE BRAIS NEUNKIRCHEN -

a) Cinq brais Neunkirchen préparés à des époques différentes ont été cokéfiés à 950°C

(*) (Highest temperature of treatment).

et 1120°C suivant des lois de chauffe indiquées en annexe. Les principales caractéristiques de ces cokes de brai que nous appellerons A,B,C,D et E sont données dans le tableau ci-dessous :

	Coke	Densité réelle	% de cendres	% C	% H
950°C	A	1,924	0,72	98,1	1,0
	B	1,909	1,02	-	-
	C	1,866	0,62	-	-
	D	1,899	1,39	97,5	1,0
	E	1,898	0,78	98,4	0,9
1120°C	A	2,063	1,09	-	-
	B	2,056	0,67	-	-
	C	2,083	1,00	-	-
	D	2,078	0,52	-	-
	E	2,054	0,84	-	-

Carboxyréactivité.

Nous donnons sur les graphiques n° 2 et 3 les courbes de gazéification de ces dix cokes de brai à 950°C par le gaz carbonique, ces essais ayant été effectués à la thermobalance CHEVENARD.

Nous constatons que parmi ces cinq cokes de brai, trois ont des vitesses de gazéification identiques, qu'ils aient été préparés à 950 ou à 1120°C. Nous sommes donc en réalité en présence de trois cokes différents quant à la carboxyréactivité. Nous constatons d'autre part qu'il n'y a pas de corrélation entre cette réactivité et le pourcentage de cendres ; en particulier, les trois cokes ayant des vitesses identiques présentent des pourcentages de cendres différents dans les deux séries. Par contre, il y a parallélisme entre les deux séries quant au classement de leur réactivité. La réactivité décroît fortement quand la température de préparation croît de 950 à 1120°C ; il y a parallèlement augmentation de la densité réelle, mais il n'y a pas de corrélation entre cette densité réelle et la réactivité pour les divers cokes de même HTT.

L'allure générale des courbes de gazéification change quand la température de cokéfaction du brai croît ; la vitesse tend à devenir de plus en plus indépendante de l'usure.

Des essais effectués sur des tranches de granulométrie différente montrent que la réactivité des cokes de brai varie très faiblement avec la granulométrie. Ceci caractérise des cokes peu poreux pour lesquels la majeure partie de la surface brûle en régime "chimique".

Nous avons de même mesuré la réactivité d'un même coke à deux températures différentes et constaté qu'il existe un rapport sensiblement constant entre les réactivités d'un coke à divers degrés d'usure, à deux températures différentes, dans l'intervalle 900-1100°C.

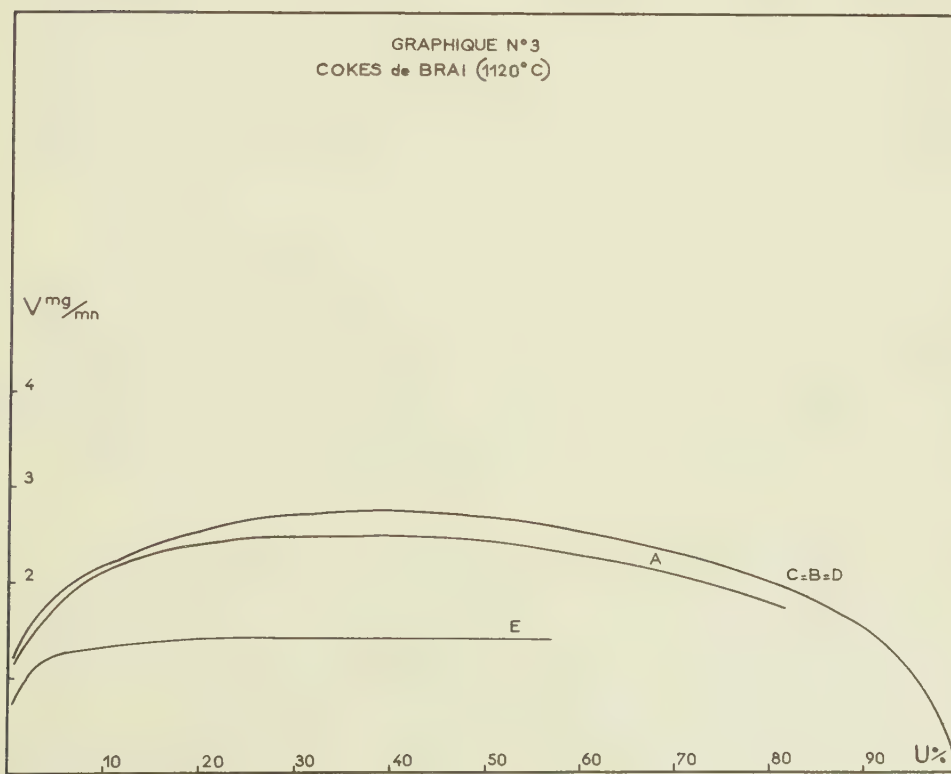
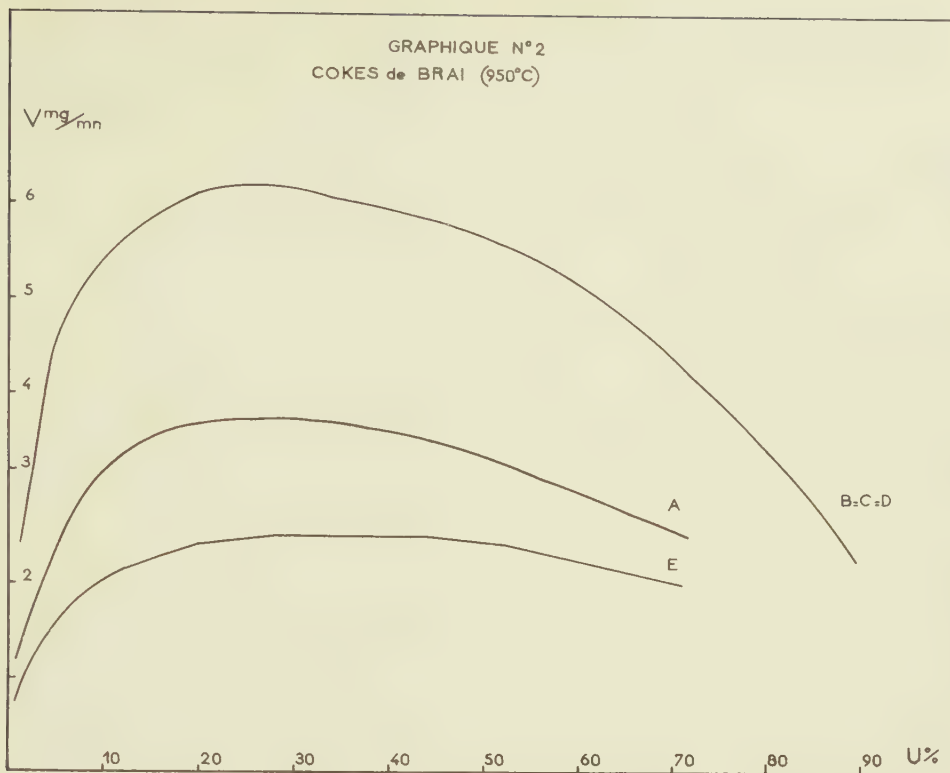
La vitesse spécifique de combustion R croît régulièrement avec l'usure dans tous les cas. Ce résultat se retrouvera sur tous les cokes sur lesquels portera cette étude.

Surfaces de ces divers cokes.

Nous avons mesuré les surfaces initiales (mesures effectuées ici avec de l'argon) de ces dix cokes avant gazéification dans l'anhydride carbonique ; les valeurs sont données ci-dessous en mètre carré par gramme :

	A	B	C	D	E
960°C	0,66	0,85	0,60	0,87	0,48
1120°C	0,46	0,46	0,45	0,40	0,40

Nous constatons pour les cokes 950°C un parallélisme entre cette surface initiale et la réactivité, sauf pour C. Dans le cas des cokes 1120°C les surfaces sont pratiquement identiques. Dans les cinq cas, la surface décroît quand la température de préparation augmente et les surfaces deviennent pratiquement les mêmes tandis que les réactivités restent distinctes.



Porosités de ces divers cokes.

Nous avons étudié ces dix cokes au porosimètre à mercure et avons pu tracer la courbe donnant la répartition des pores de chaque coke entre $1,5\mu$ et $0,015\mu$ de diamètre. Cette répartition étant largement étalée dans tout le domaine exploré, il est commode de se limiter à indiquer la valeur du volume total des pores compris entre ces deux diamètres, les courbes n'apportant pas de renseignements supplémentaires.

Les valeurs obtenues sont données ci-dessous en centimètres-cubes par gramme :

	A	B	C	D	E
950°C	0,010	0,016	0,016	0,015	0,010
1 120°C	0,0071	0,010	0,011	0,012	0,0070

Nous constatons ici qu'il y a parallélisme entre ces valeurs et la carboxyréactivité, mais il n'y a pas accord entre ces volumes poreux et les surfaces B. E. T. ; il existe probablement une microporosité plus développée sur certains de ces cokes. Cette microporosité est pratiquement inaccessible lors des mesures de surface B. E. T. par diminution du diamètre des pores quand la température de préparation croît comme dans le cas des cokes métallurgiques.

Etudes des énergies d'activation.

On mesure à une température donnée la vitesse de gazéification du coke, puis l'on augmente la température, en faisant circuler un courant de gaz inerte sur l'échantillon, et l'on mesure à nouveau la vitesse de gazéification à la nouvelle température atteinte. On obtient donc les vitesses de gazéification du coke à deux températures différentes pour une usure donnée. Pour calculer l'énergie d'activation, on porte le logarithme de la vitesse de combustion en fonction de l'inverse de la température absolue. Les droites que l'on obtient en régime "chimique" permettent de calculer l'énergie d'activation E et le facteur préexponentiel K de l'équation d'Arrhenius :

$$V = K e^{-\frac{E}{RT}}$$

Cette énergie d'activation n'est pas constante au cours d'une gazéification à une température donnée ; elle diminue avec l'usure de l'échantillon, surtout en fin de combustion. Nous n'avons pas observé de variations très sensibles de E avec la température jusqu'à 1 150°C.

Les trois cokes B, C et D présentant des réactivités identiques, nous avons choisi l'un d'eux, le coke D, pour caractériser ce groupe. Nous donnons dans le tableau ci-dessous les énergies d'activation moyennes entre 10 et 50 % d'usure car cette énergie d'activation ne dépend que faiblement de l'usure dans cet intervalle. Au-delà de 50 % d'usure, la diminution de E est appréciable.

	A	D	E
950°C	57	38	53
1 120°C	71	52	48,5

Ces valeurs sont en accord avec les valeurs signalées par Grand'Ry (1961) dans une revue bibliographique sur différents cokes, mais très inférieure à la valeur de 86 Kcal/mole que l'on obtient avec des graphites de haute pureté. Wicke (1961), Lang (1961). Remarquons que pour le coke E, cette énergie d'activation varie dans le même sens que la réactivité, ce résultat ne peut s'expliquer que par une variation sensible du facteur préexponentiel K.

Etude de l'évolution de la surface B. E. T. au cours de la gazéification.

Les vitesses de gazéification des divers cokes étudiés au laboratoire et plus généralement de la plupart des combustibles augmentent au début de la combustion. On a souvent expliqué ce phénomène par l'accroissement correspondant de la surface B. E. T. Guérin et coll. (1955), Serpinet (1956), Hoynant (1959). Nous pensons que dans certains de ces cas, l'accroissement de la surface B. E. T. au début de la gazéification est due à l'accessibilité croissante des micropores ouverts par la combustion aux gaz servant aux déterminations de surface à basses températures. On tend donc à mettre en évidence la surface réelle du produit, qui est accessible par diffusion centrale des rayons X, en suivant la variation de sa surface B. E. T. en cours de gazéification. Notre étude

a porté sur les échantillons D/950°C et D/1120°C. Les résultats des mesures de surface effectuées à l'argon sont portés dans le tableau ci-dessous, les courbes d'évolution de la surface B. E. T. et de la vitesse de gazéification sur les graphiques n° 4 et 5.

	U %	Sm ² /g	M g	Sm ²
D/950°C	0	0,87	1,5	1,30
	0,7	1,03	1,49	1,53
	6	2,28	1,41	3,21
	14	1,79	1,29	2,31
	22	1,88	1,17	2,20
	36	2,15	0,96	2,06
	47	2,66	0,79	2,11
D/1120°C	0	0,40	1,5	0,60
	1,4	0,67	1,48	0,99
	4,4	0,53	1,43	0,75
	6,8	0,39	1,39	0,54
	16	0,42	1,26	0,53

On note pour ces deux coques des variations comparables de la surface B. E. T. : augmentation nette au début de la combustion caractérisant une microporosité non négligeable et probablement une porosité fermée assez importante, puis décroissance de cette surface suivie d'une légère augmentation. Nous ne constatons par contre aucune corrélation entre le développement de cette surface et la vitesse de gazéification. Soulignons toutefois une corrélation entre la surface initiale et la surface développée par la suite au cours de la combustion : plus la surface initiale est grande, plus la surface développée est importante et aux plus grandes surfaces correspondent les plus grandes vitesses de gazéification. Des constatations analogues ont été faites sur les graphites par Jacquet et Guérin (1961).

b) Le même brai Neunkirchen D a servi à la préparation :

- d'une part de deux autres coques obtenus à 950 et 1200°C suivant une loi de chauffe rapide,

- d'autre part, à partir de ce coke D/950, à des produits portés en atmosphère inerte à 1400, 1800, 2200 et 2700°C, toujours à l'aide d'une loi de chauffe rapide. Dans cette dernière série, la décroissance de la vitesse de combustion en fonction de la HTT est ici linéaire, elle est portée sur le graphique n° 6. Ces résultats sont en désaccord avec ceux de Walker (1961) qui a constaté que des coques de brai graphités étaient plus réactifs que les coques eux-mêmes.

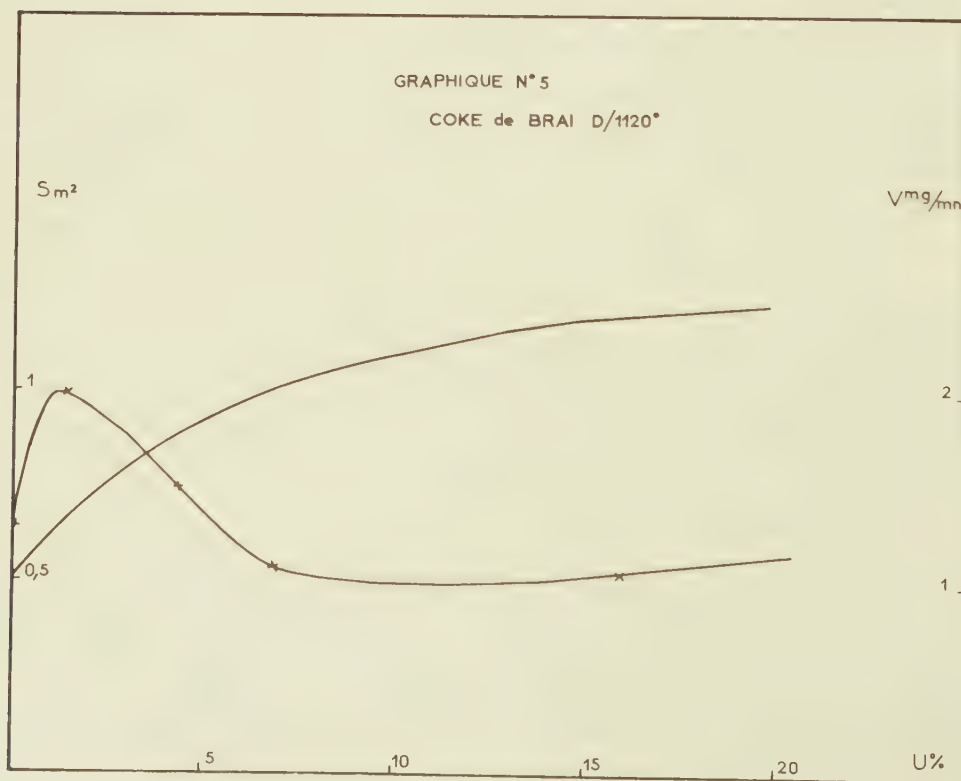
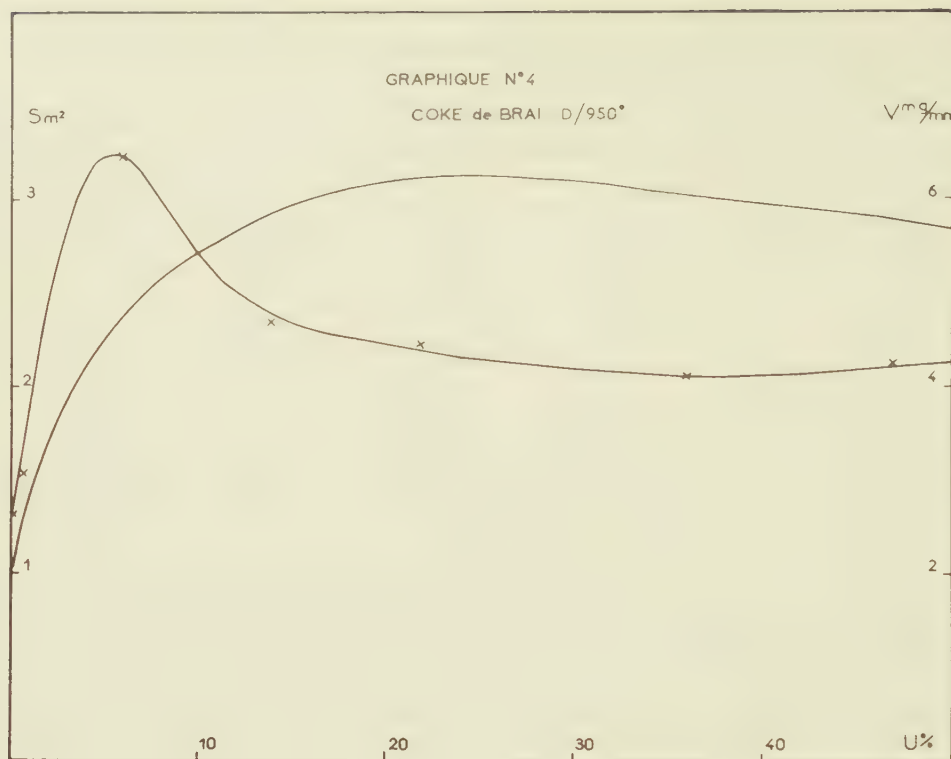
Nous avons suivi l'évolution des surfaces initiales de ces coques avec la HTT :

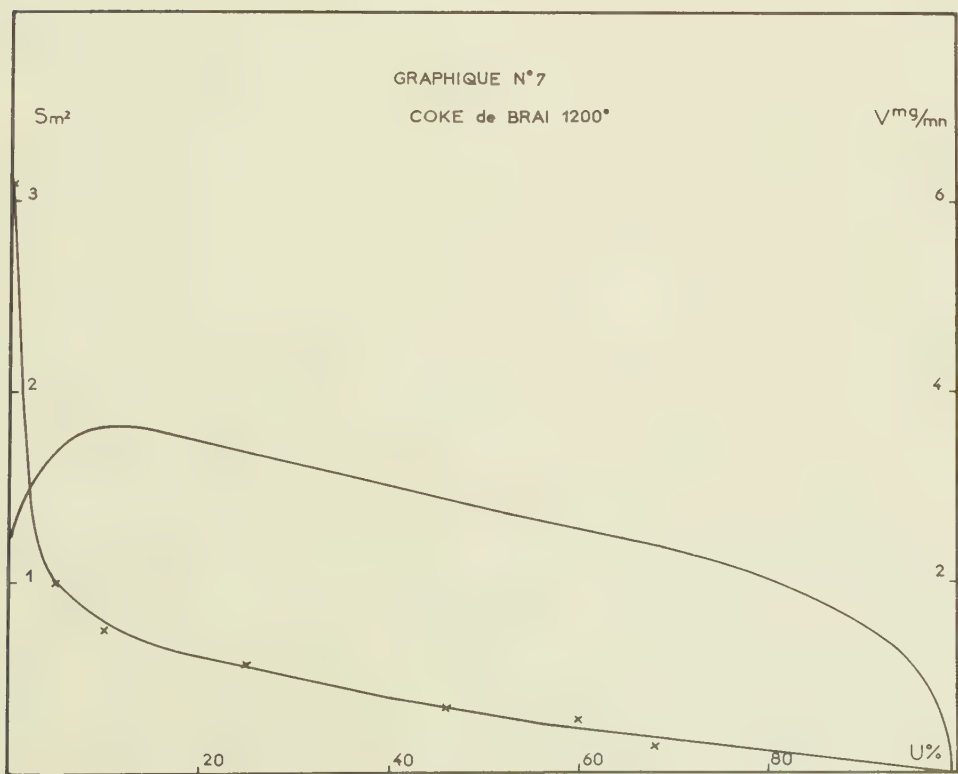
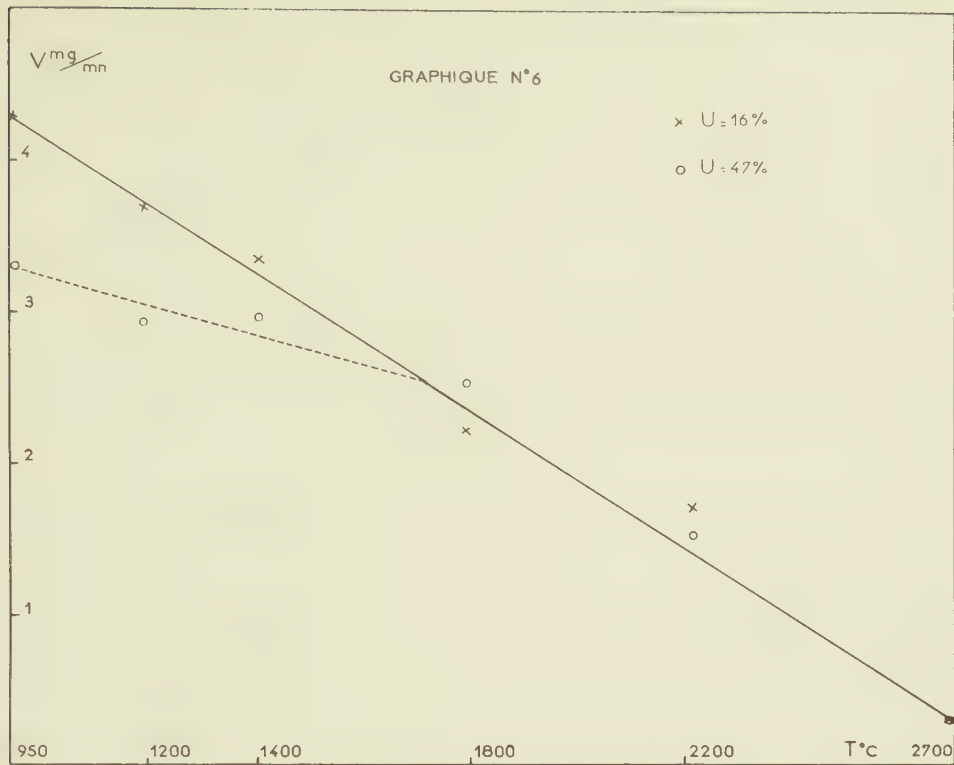
T°C	950	1200	1800	2700
Sm ² /g	0,28	2,10	0,67	0,21

L'étude des deux nouveaux coques D/950 et D/1200 nous a montré que la vitesse de gazéification du coke 1200 était supérieure à celle du coke 1120 obtenue précédemment au cours d'une cokéfaction lente. D'autre part les deux coques préparés dans ce cas à 950 et 1200°C ne présentent pas des vitesses de gazéification très différentes.

Nous avons suivi l'évolution de la surface B. E. T. du coke 1200 au cours d'une gazéification à 960°C, car sa surface initiale est anormalement élevée (graphique n° 7).

U %	Sm ² /g	M g	Sm ²
0	2,10	1,5	3,15
5	0,70	1,42	1,00
10	0,55	1,35	0,74
25	0,53	1,12	0,59
46	0,39	0,81	0,31
60	0,48	0,60	0,29
68	0,26	0,48	0,12





Les volumes de pores dans l'intervalle de diamètre $1,5 - 0,015 \mu$ sont respectivement de 0,010 et 0,017 cc/g pour les cokes 950 et 1200°C . Il y a parallélisme entre l'évolution des surfaces B. E. T. et celle des volumes poreux, ce résultat est presque général et caractérise une microporosité assez peu développée. Nous mettons en évidence d'autre part une augmentation de la surface B. E. T. quand la HTT passe de 950 à 1200°C et une diminution rapide de la surface de ce coke 1200°C au cours de la gazéification. C'est l'un des seuls cokes que nous ayons étudié qui présente ce phénomène. La surface initiale de ce coke a été mesurée plusieurs fois, l'une de ces mesures a été effectuée après l'avoir porté à 950°C dans l'azote, c'est-à-dire dans les conditions dans lesquelles on réalise les usures. Cette surface n'a pas été modifiée par ce traitement. On ne peut expliquer cette décroissance très rapide de la surface pendant la gazéification de quelques pour cent du coke que par une combustion préférentielle de certains grains de coke de grande surface. Malheureusement, nous n'avons pu mettre en évidence une structure hétérogène de certains de ces grains par microscopie optique. A partir de 10 % d'usure, la décroissance de la surface est parallèle à la décroissance de la vitesse de gazéification. Ce type de décroissance de la vitesse de gazéification avec l'usure rapproche ce coke de brai des cokes de pétrole comme nous le verrons par la suite. En effet la plupart des cokes de brai 1200°C présentent une vitesse de gazéification quasi indépendante de l'usure.

Nous constatons donc, qu'à partir d'un même brai, il est possible de préparer des cokes possédant des propriétés très différentes lorsque ces cokes ont été obtenus suivant des lois de chauffe variables. Il en résulte que la loi de chauffe est un paramètre aussi important que la HTT.

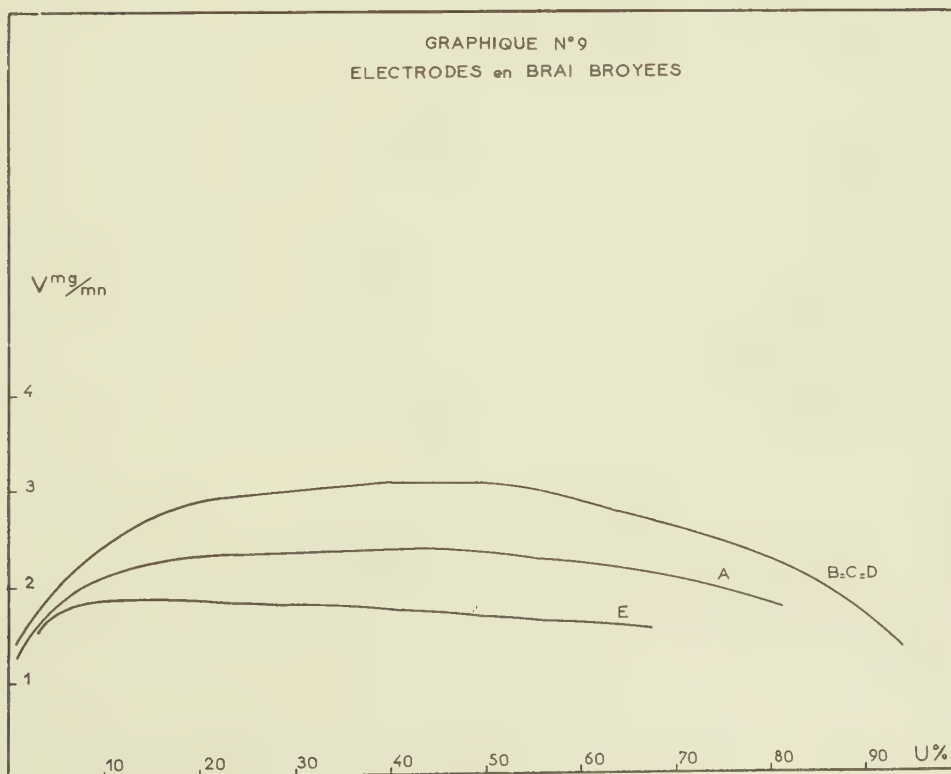
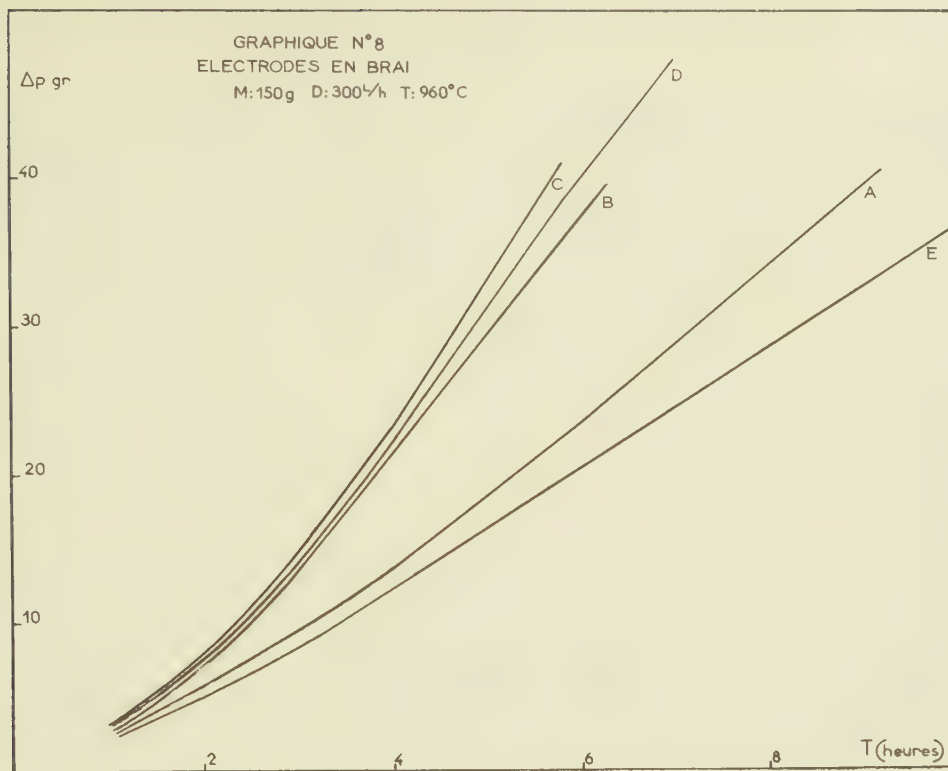
c) Les cinq cokes de brai 1200°C que nous avons étudiés ont été utilisés comme matière première pour la fabrication de cinq électrodes. (Voir sixième partie). A chaque coke support correspond le même brai comme liant. L'électrode est donc formée d'un brai porté deux fois aux environs de sa HTT et du même brai chauffé une seule fois à 1200°C , mais en présence d'un coke support de même origine. Les résultats des études de réactivité sont portés sur le graphique n° 8 pour les essais opérés sur des cylindres de 150 g et sur le graphique n° 9 pour les expériences conduites sur des grains. Nous constatons que les classements par réactivité sont les mêmes par ces deux techniques et qu'ils sont identiques à celui des cokes support.

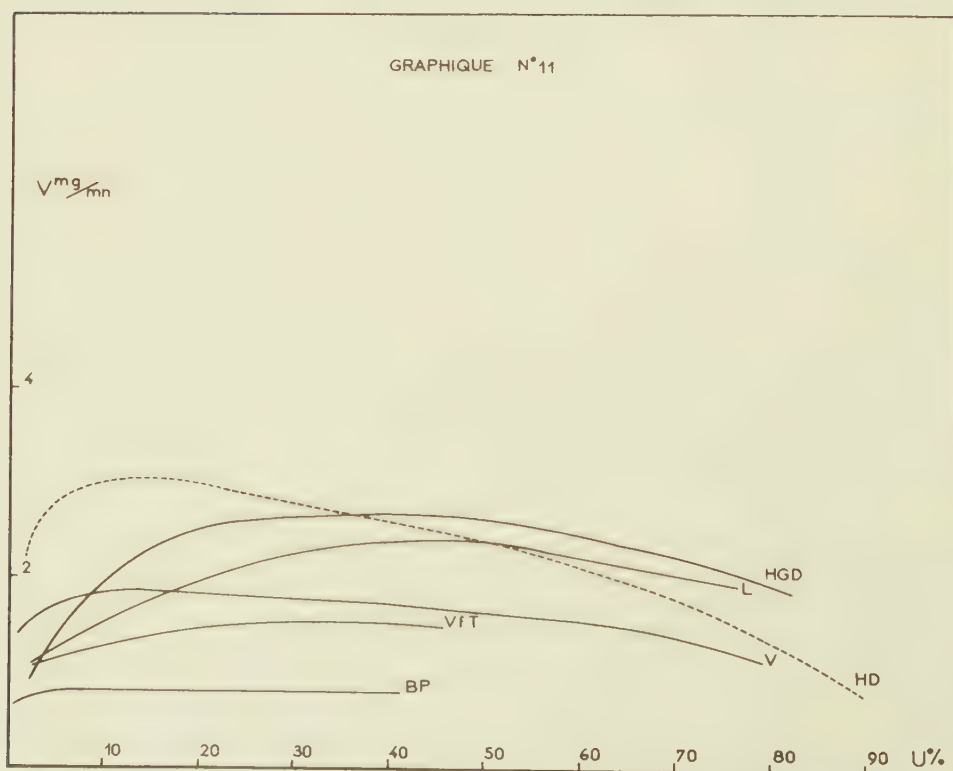
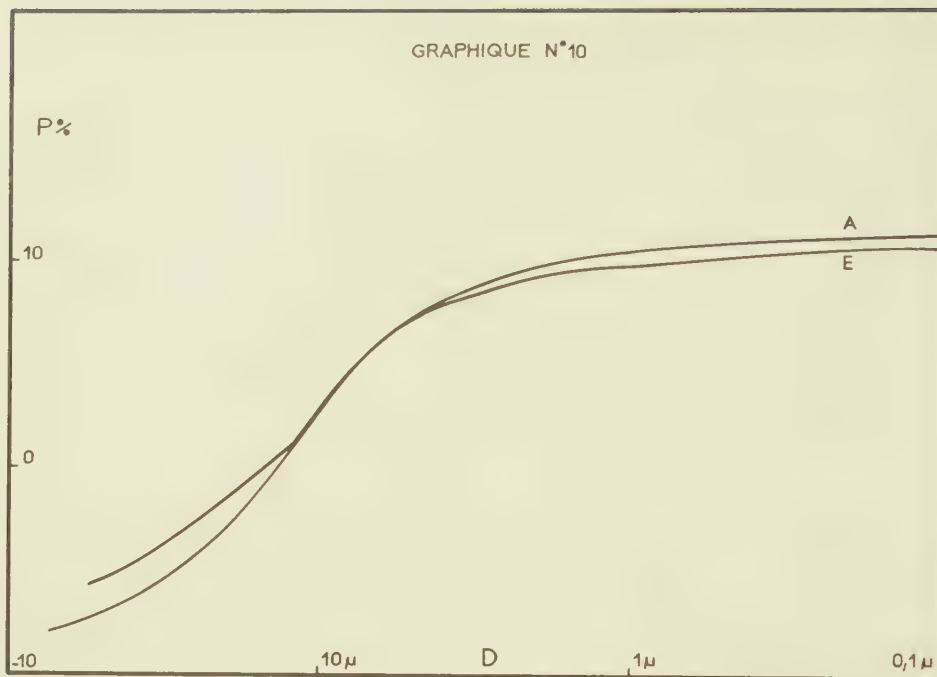
Nous en concluons qu'il y a ici corrélation entre la réactivité du coke de brai cokéfié seul et celle de ce même brai, cokéfié dans l'anode. Nous verrons que ce résultat n'est pas général, le parallélisme entre les réactivités des cokes de brai cokéfiés seuls et des électrodes correspondantes provient du fait que ce sont les mêmes brais qui ont servi à la préparation du coke support et du coke liant. L'interaction entre le liant et son support n'impose donc pas ici la réactivité du produit final. Nous donnons dans le tableau ci-dessous quelques caractéristiques de ces anodes :

	Densité réelle	% Cendres	Indice de matières volatiles %
A	2,084	0,64	0,13
B	2,108	0,87	0,15
C	2,106	0,68	0,14
D	2,105	0,60	0,10
E	2,071	0,69	0,16

Nous remarquons que plus la densité réelle est élevée, plus l'électrode est réactive et que les densités réelles des électrodes sont supérieures aux densités réelles des cokes supports correspondants. On serait donc amené à penser que pour des électrodes "surcuites", c'est-à-dire portées à une température telle que le coke support évolue, la densité réelle varierait en sens inverse de la réactivité. Nous verrons que c'est généralement ce que l'on obtient dans ce cas sur des électrodes, mais ici nous supposons que c'est la corrélation entre la réactivité des matières premières et celles des électrodes correspondantes qui importe.

Deux de ces cinq électrodes ont été étudiées au porosimètre à mercure, sur le graphique n° 10 sont présentées les deux courbes obtenues. Nous constatons l'absence presque totale de pores de diamètre inférieur à $2 - 3 \mu$, ce résultat est à rapprocher des très faibles volumes de pores obtenus sur les cokes de brai ayant servi à leur préparation. Nous verrons que les cokes de pétrole, qui possèdent une porosité quatre à cinq fois plus élevée dans ce domaine de diamètre de pores, donnent des électrodes ayant une porosité beaucoup plus élevée pour des diamètres de pores inférieurs à quelques μ . Ceci montre que l'on atteint en partie la porosité interne aux grains constituant l'électrode à partir de 10 kg/cm^2 de pression de mercure, alors que pour des pressions inférieures seule la porosité intergranulaire est en fait accessible.





3 - ETUDE DE QUATRE COKES DE BRAI DE HOUILLE ET D'UN COKE DE BRAI DE PETROLE -

Après avoir étudié l'influence de la HTT et de la loi de chauffe suivie pour l'atteindre sur la réactivité d'un même brai, nous avons essayé d'étendre les résultats obtenus à des brais de provenances différentes.

Cinq cokes préparés à la même température (1200°C) suivant une loi de chauffe lente ont été étudiés. Les caractéristiques essentielles de ces cinq cokes sont données dans le tableau ci-dessous :

Coke	Densité réelle	% Cendres	Volume des pores	Sm ² /g
V	2,116	0,89	0,0066	0,24
VFT	2,112	0,85	0,0098	0,28
HGD	2,107	0,66	0,0016	0,23
L	2,104	0,76	0,0082	0,22
BP	1,977	0,98	0,0064	0,18

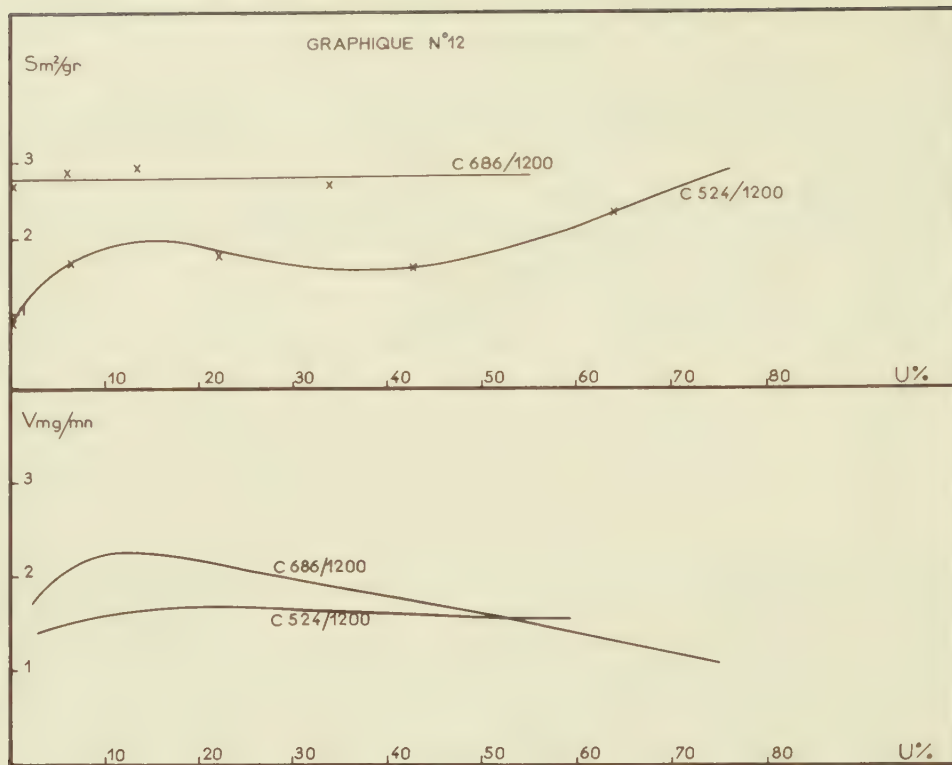
Les résultats des mesures de réactivité sont portés sur le graphique n° 11. Comme dans le cas des cokes de brai Neunkirchen, la réactivité croît dans tous les cas au début de la combustion, cette croissance de la vitesse de gazéification du coke pouvant se poursuivre dans certains cas jusqu'à 50 % d'usure. D'autre part, la diminution de la vitesse qui lui succède est relativement lente, de telle sorte que cette vitesse est quasi indépendante de l'usure dans certains cas. Nous mettons ici en évidence une des caractéristiques essentielles des cokes de brai préparés au-dessus de 1100°C, à savoir que la vitesse de gazéification de ces cokes ne varie que très faiblement avec l'usure de l'échantillon, ce qui implique que la vitesse spécifique croît régulièrement avec l'usure. Nous verrons que dans le cas des cokes de pétrole cette vitesse de gazéification décroît assez nettement avec l'usure de l'échantillon après une légère augmentation en début de combustion ; nous avons porté sur le graphique n° 11 la vitesse de gazéification d'un coke de pétrole (HD) afin de souligner cette différence. Nous ne pouvons pas relier la vitesse moyenne de gazéification de ces différents cokes à leur surface initiale, ni à leur volume de pores, ni à leur densité réelle. La corrélation trouvée avec les cokes de brai Neunkirchen n'est donc pas générale et c'est la nature du brai, donc la structure du coke obtenu, qui détermine ici la réactivité. Notons enfin que les surfaces spécifiques sont très faibles ; il en est de même des volumes de pores compris entre 1,5 et 0,15 µ de diamètre comme dans le cas des cokes de brai Neunkirchen.

Les énergies d'activation moyennes mesurées sur les cokes V et L sont respectivement de 50 et 60 Kcal/mole, donc de l'ordre des énergies d'activation trouvées précédemment. La valeur obtenue pour le coke de brai de pétrole est de 47 Kcal/mole bien qu'il soit moins réactif pour les cokes précédents.

Afin de vérifier les résultats obtenus précédemment quant à l'influence de la loi de chauffe sur la réactivité ultérieure du coke de brai, nous avons porté le brai Völklingen (V) aux quatre températures suivantes : 1000, 1150, 1200 et 1300°C suivant des chauffages rapides. Nous avons constaté que la carboxyréactivité du coke préparé à 1000°C était légèrement inférieure ($I = 1,41$ mg/mn) à celle des trois autres qui sont égales ($I = 1,79$ mg/mn). Nous voyons que nous pouvons obtenir des cokes de réactivité identique quoique ayant été préparés à des températures différentes, mais selon un cycle de préparation qui est le même dans tous les cas. La quantité de chaleur mise en jeu pour la cokéfaction d'un brai est en corrélation avec sa réactivité ultérieure.

4 - ETUDE D'UN COKE DE BRAI INDUSTRIEL -

Ce coke de brai (CB524) est, à l'inverse de tous les autres cokes de brai examinés, un coke industriel. Il a été préparé à 1100°C puis recuit, d'une part à 950°C, d'autre part à 1200°C de façon à noter les variations éventuelles de ses propriétés lors de ces recuissons dont l'une est très inférieure à sa HTT. Les caractéristiques de ces trois cokes de brais sont données dans le tableau ci-dessous tandis que l'évolution de la surface B. E. T. du coke CB/1200 au cours d'une gazéification à 960°C dans le gaz carbonique est reportée sur le graphique n° 12.



Coke	Densité réelle	% Cendres	Img/mn	Sm²/g	Volume des pores
CB	1,972	0,49	2,6	0,5	0,022
CB/950	2,008	0,37	2,0	2,3	0,032
CB/1200	2,055	0,56	1,6	0,78	0,027

Les volumes de pores et les surfaces B. E. T. de ces cokes sont donc nettement supérieurs aux valeurs obtenues pour les cokes de brai de même HTT préparés au laboratoire.

Les examens microscopiques de ce coke industriel montrent d'ailleurs une très grande hétérogénéité, alors que les cokes de laboratoire ont une texture très homogène.

Nous remarquons que toutes les caractéristiques de ce coke ont évolué, même quand la cuisson a eu lieu à une température inférieure à sa HTT.

L'examen du graphique n° 12 nous montre que la vitesse de gazéification de ce coke recuit à 1200°C est pratiquement indépendante de l'usure après une légère augmentation au début de la gazéification. L'évolution de la surface B. E. T. est analogue à celles obtenues sur les cokes de brai Neunkirchen. Cette surface est de :

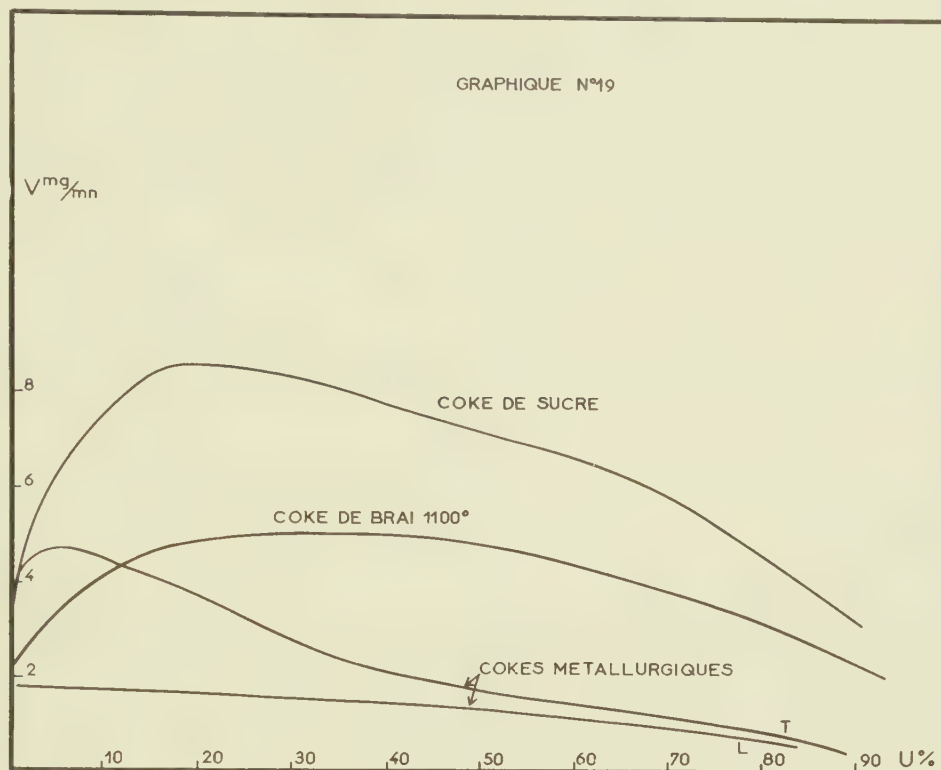
0,78 - 1,70 - 1,76 - 1,61 - 2,36 m²/g respectivement à
0 - 6,5 - 22 - 42,5 - 64 % d'usure.

alors que la surface B. E. T. du coke CB/950 diminue avec l'usure comme dans le cas du coke Neunkirchen 1200°C étudiée précédemment.

Si à la suite de l'examen de ces divers cokes de brai, nous comparons les vitesses moyennes de gazéification de ces cokes à celles des cokes métallurgiques et des cokes de sucre de même HTT, nous constatons que ces vitesses sont comprises entre celles des cokes métallurgiques dont les surfaces B. E. T. en cours de combustion sont de l'ordre de 10 à 200 m²/g d'une part,

et celles des cokes de sucre dont les surfaces B. E. T. atteignent 2000 m²/g d'autre part (graphique n° 19).

La nature du carbone prégraphitique constituant le coke joue donc un rôle essentiel, car ce n'est pas sa texture qui fixe la valeur moyenne de la réactivité.



5 - ETUDE DE L'ORDRE DE LA REACTION -

Nous cherchons la dépendance de la vitesse de gazéification vis-à-vis de la pression partielle de gaz carbonique, donc l'exposant x de la relation :

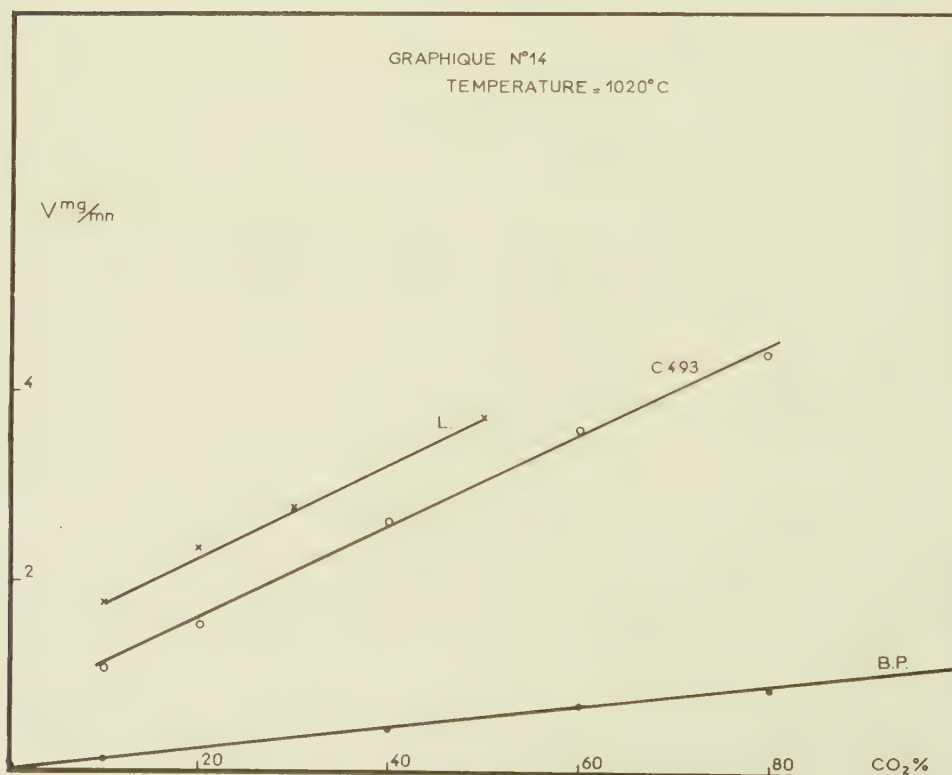
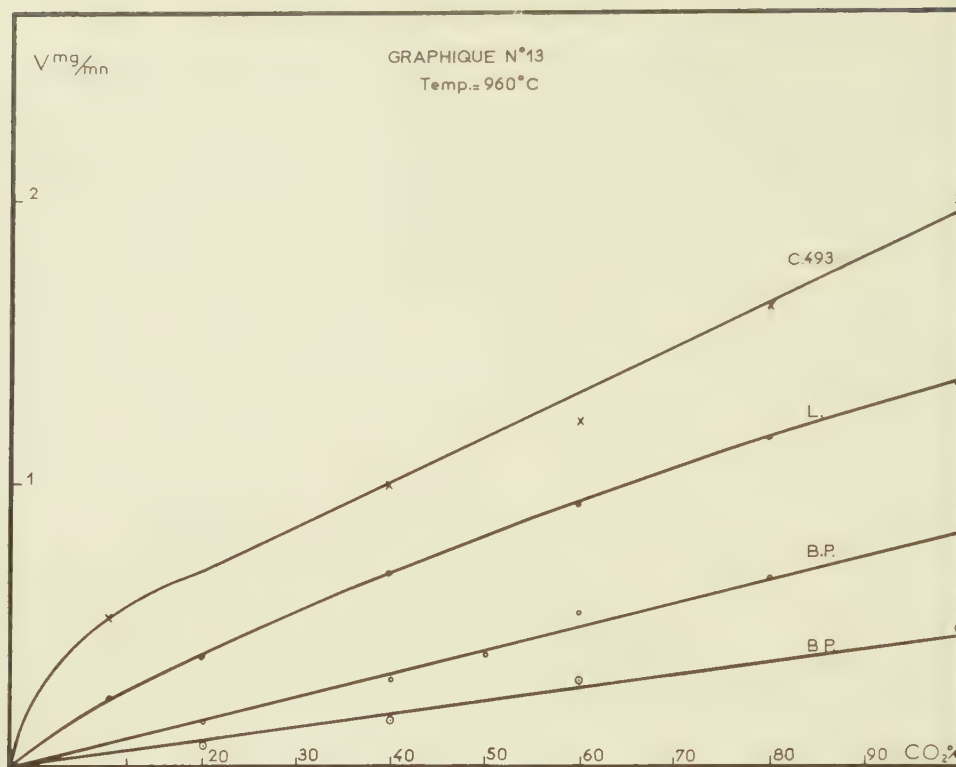
$$V = k p_{CO_2}^x$$

sans étudier l'effet inhibiteur de l'oxyde de carbone. Nous n'opérons donc qu'avec des mélanges de gaz carbonique et de gaz inerte à la pression atmosphérique sans adjonction d'oxyde de carbone.

L'élimination de l'oxygène des gaz utilisés pose un problème ; en effet la classique colonne de cuivre réduit abaisse bien la teneur en oxygène à une concentration de quelques ppm, mais libère de l'oxyde de carbone provenant de la réduction du gaz carbonique par ce catalyseur. Nous avons donc utilisé, soit du gaz carbonique spécial ne contenant que quelques ppm d'oxygène, soit une colonne d'oxyde de manganèse (MnO) obtenu par décomposition de l'oxalate de manganèse vers 300°C.

Nous avons au préalable vérifié que la nature du gaz porteur n'avait pas d'influence sur la cinétique de la réaction. Pour ceci, on a comparé les vitesses de gazéification d'un coke avec des mélanges contenant 50 % de gaz carbonique et 50 % d'un gaz inerte variable : hélium, azote et argon. Les masses molaires $M = 4, 28$ et 40 de ces trois gaz étant très variables, les coefficients de diffusion du gaz carbonique dans ces gaz le sont aussi, or ces vitesses d'oxydation sont égales aux erreurs expérimentales près, ce qui montre que si la diffusion interne intervient, elle n'est pas prépondérante.

Nous avons cherché à voir si, comme l'énergie d'activation, cet ordre variait avec l'usure de l'échantillon et éventuellement avec la température. Notons en effet que Boulanger (1956) a trouvé sur le graphite un ordre égal à 1 à hautes températures (1500 - 2000°C), et que Galushko



(1961), ainsi que Kolodtsev (1961) signalent également un ordre égal à 1, mais dans l'intervalle 800 - 1000°C. Par contre il ressort de certaines mesures faites par Gasby (1946-1948) que cet ordre serait voisin de 0,5.

Les graphiques n° 13 et 14 présentent les résultats obtenus à 960 et 1020°C sur le coke de brai Libercourt 1200 et sur le coke de brai de pétrole BP/1200. Sur ce dernier coke, des essais ont été effectués d'une part avec une prise d'essai de 800 mg de coke comme dans les autres essais, d'autre part avec une masse de 300 mg pour le même débit total de gaz (600 cc/mn).

Il s'agit ici des vitesses obtenues à une usure donnée, généralement 12,5 ou 25 % d'usure car l'obtention des vitesses à grande usure nécessite plusieurs jours lors d'essais opérés avec de faibles pressions partielles de gaz carbonique. Cet ordre ne varie pratiquement pas avec l'usure dans le domaine étudié, bien que nous ayons choisi dans un cas un coke dont la vitesse croît avec l'usure dans l'intervalle considéré (L), dans l'autre un coke dont la vitesse est indépendante de cette usure (BP).

A 960°C l'ordre est égal à 0,9 sur le coke Libercourt (L), il est voisin de 1 pour les essais effectués avec le coke BP.

A 1020°C, la réaction change d'ordre avec la pression, on peut exprimer la vitesse de réaction en fonction de la pression partielle de gaz carbonique par une relation de la forme :

$$v = kp + \text{constante}$$

Il est cependant possible d'attribuer dans ce cas un ordre voisin de 0,5 pour les faibles pressions partielles de gaz carbonique.

Des résultats analogues ont été signalés par Gulbransen et Andrew (1952) dans le cas de la réaction de l'oxygène avec le graphite.

Remarque : Dans le cas où l'on porte, à la place de la vitesse instantanée de gazéification à une usure donnée, la valeur moyenne de cette vitesse pendant un intervalle de temps donné (deux heures par exemple), on obtient des courbes sensiblement différentes qui permettent de calculer un ordre compris entre 0,5 et 1. En effet, lorsque les vitesses de combustion varient notablement avec l'usure de l'échantillon, on obtient des vitesses très différentes en se plaçant, soit à une usure donnée, soit après un temps de réaction donné. C'est peut-être l'une des raisons de la diversité des résultats signalés dans la littérature.

TROISIÈME PARTIE

CARBOXYRÉACTIVITÉ DES COKES DE PÉTROLE

1 - GENERALITES -

L'étude a porté sur un certain nombre de cokes de pétrole dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau ci-dessous :

Coke	Densité réelle	% Cendres	Sm ² /g	Volume des pores
C 355	1,995	0,20	0,63	0,065
C 590	2,044	0,50	0,73	0,051
C 493	2,064	0,27	0,80	0,046
C 686	2,055	0,43	0,70	0,060
C 686/1200	2,146	0,39	2,70	0,090
Spécial D	2,095	0,27	0,40	0,026
Pernis	2,107	0,24	0,74	0,035
Lockport	2,067	0,23	0,61	0,060

Les pourcentages de carbone des cokes C 355, C 590 et C 493 sont respectivement de 96,8, 96,7 et 98,0 %, le pourcentage d'hydrogène étant voisin de 0,8 % dans les trois cas. Ces cokes sont tous obtenus industriellement par calcination d'un coke cru vers 1300-1400°C. L'un d'eux, le coke C 686 a été recuit à 1200°C, le cycle complet de cette cuisson ayant été de 21 jours.

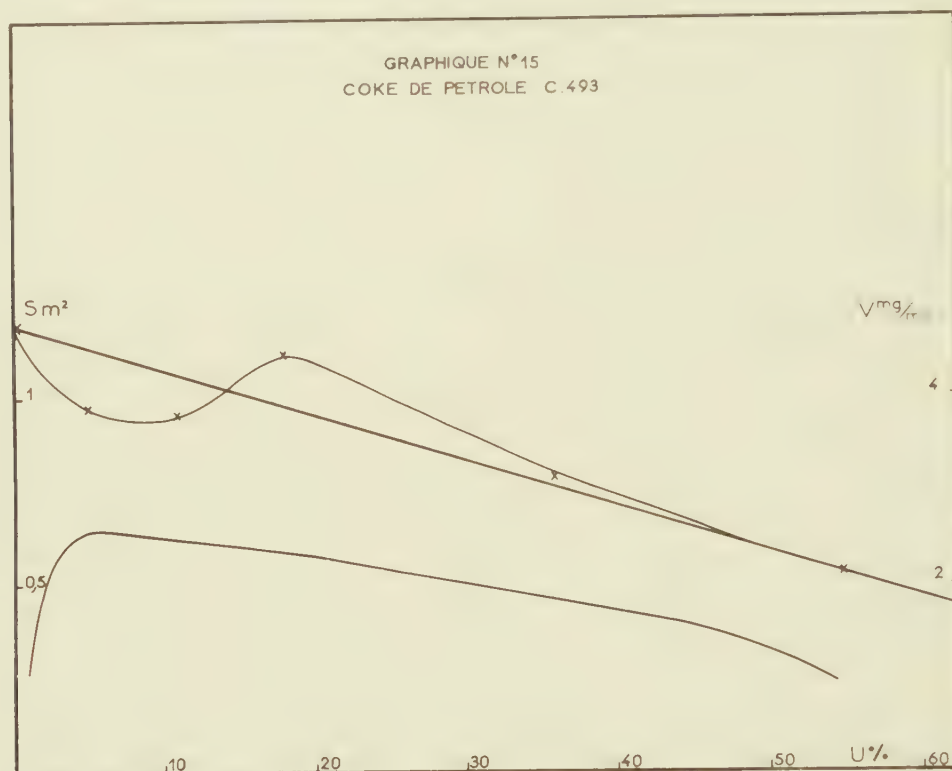
Les examens microscopiques de ces cokes font ressortir une structure très hétérogène. On peut distinguer à faible grossissement des structures dites "fibreuses", "cellulaires", et "granitiques". Le pourcentage de structure granitique est faible et même nul dans un certain nombre de cas. La proportion de structure cellulaire est très variable selon l'origine du coke, certains cokes ne possèdent pratiquement pas cette structure en étant de structure entièrement fibreuse. Nous pensions que les grains, ou les parties de grains, présentant une structure cellulaire et dont la surface est apparemment plus développée, devaient brûler préférentiellement. Il ne nous a pas été possible de discerner s'il y avait combustion préférentielle de l'une de ces phases au début de la gazéification. Nous avons retrouvé des structures cellulaires sur des cokes usés à 80 %, il ne semble donc pas y avoir attaque préférentielle à cette échelle par le gaz carbonique.

2 - ETUDE DE LA VITESSE DE GAZEIFICATION -

Nous avons porté sur le graphique n° 11, comme nous l'avons indiqué précédemment, la courbe de gazéification obtenue pour le coke HD (C 590), nous donnons également sur le graphique n° 12 la vitesse de gazéification en fonction de l'usure du coke C 686/1200. Nous remarquons la décroissance rapide de cette vitesse de gazéification après quelques pour cent d'usure. Dans tous les cas, cette vitesse croît au début de la gazéification comme sur les cokes de brai. L'allure générale obtenue sur ces deux cokes se retrouve sur la plupart des cokes de pétrole que nous avons étudiés. Nous avons cherché s'il n'était pas possible de relier cette décroissance de la vitesse de combustion à l'évolution de la surface B. E. T. de ces cokes, après avoir constaté qu'il n'y avait pas de corrélation entre la réactivité moyenne et la surface initiale de ces cokes.

3 - ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA SURFACE B.E.T. AU COURS DE LA COMBUSTION -

Notre étude a porté sur les coques : C 493, C 686 et C 686/1200. Nous donnons dans le tableau ci-dessous et sur les graphiques n° 12 et 15 l'évolution au cours de la combustion des vitesses de gazéification et des surfaces B.E.T. mesurées au krypton pour les coques C 686/1200 et C 493.



C 493		C 686		C 686/1200	
Usure %	Sm ² /g	U %	Sm ² /g	U %	Sm ² /g
0	0,80	0	0,70	0	2,7
5	0,68	2,5	0,68	6	2,90
11	0,71	10	0,95	13	2,95
18	0,90	20	0,76	34	2,70
36	0,83	30	0,83		
55	0,79				

Nous constatons, à la suite de ces mesures, d'une part qu'il n'y a pas de variation sensible de la surface B.E.T. au cours de la combustion, d'autre part que le coke C 686 après recuisson se comporte quant aux surfaces B.E.T. exactement comme pour toutes les autres caractéristiques mesurées, c'est-à-dire sans aucune corrélation avec ce même coke avant recuisson. Nous sommes donc en présence d'un nouveau coke, sa réactivité moyenne I a diminué passant de 2,7 à 2,1 mg/mn, alors que sa surface B.E.T. est quatre fois plus élevée. Cette surface B.E.T. n'évolue pas au cours de la combustion, ce qui montre que la microporosité est pratiquement inexistante. Il est toutefois difficile d'expliquer cette augmentation de la surface B.E.T., car, parallèlement, le volume des pores (1,5-0,015 μ) augmente de 50 % et la surface mesurée par la méthode de Porod (Diffusion centrale des rayons X) est divisée par deux. Ces résultats semblent indiquer une augmentation de diamètre de la plupart des pores par recuisson à une température pourtant bien inférieure à la HTT de ce coke, mais ce phénomène rend difficilement compte de l'accroissement correspondant de la surface B.E.T.

La porosité des cokes de pétrole qui est essentiellement constituée par des macropores, ne serait pas modifiée de façon appréciable par la combustion ; leur surface spécifique n'évolue donc pas tandis que la surface présente au cours de la combustion diminue parallèlement à la masse de l'échantillon. Ce résultat permet d'expliquer la diminution de la vitesse de combustion dès que l'usure atteint quelques pour cent. Par contre, pour comprendre l'augmentation de cette vitesse, au début de combustion, il faut admettre l'existence de certaines plages plus réactives qui sont rapidement éliminées au début de la gazéification.

4 - ETUDE DE LA POROSITE -

Les volumes de pores mesurés précédemment sont de l'ordre de grandeur de ceux obtenus avec les cokes métallurgiques, mais nettement supérieurs à ceux trouvés sur les cokes de brai de houille. En effet, le coke spécial D (0,026 cc/g), qui est le moins poreux des cokes de pétrole, a une porosité comparable au coke de brai industriel C 524 qui était le plus poreux des cokes de brai que nous avons étudiés.

D'autre part, il n'y a pas toujours parallélisme entre les valeurs des surfaces B. E. T. et celles des volumes de pores, donc entre les surfaces B. E. T. et celles déterminées au porosimètre à mercure à partir de la courbe donnant la répartition des volumes de pores en fonction de leurs diamètres.

En effet, pour des pores cylindriques longs, la surface S peut être reliée au volume V du cylindre par la relation suivante :

$$S = \frac{2V}{r}$$

d'où :

$$S = \int \frac{dS}{dr} dr = \int \frac{2}{r} \frac{dV}{dr} dr = \int \frac{2}{r} \frac{dV}{d \log r} d \log r$$

et comme l'on connaît la courbe dérivée $\left(\frac{dV}{d \log r}\right)$ en fonction de $\log. r$ quand on a tracé la courbe des porosités cumulées (V en fonction de $\log. r$) on peut calculer la contribution de la surface des pores de diamètre compris entre $1,5 \mu$ et $0,015 \mu$ à la surface B. E. T. Cette contribution est toujours de l'ordre de quelques dixièmes de mètre carré par gramme, elle représente donc une part importante de la surface B. E. T., mais la contribution des pores de diamètre inférieur à $150 \text{ \AA}$ est variable d'un coke à l'autre, puisqu'il n'y a pas corrélation dans tous les cas entre la surface mesurée au porosimètre à mercure et la surface B. E. T. La répartition des pores étant très étalée dans le cas des cokes de pétrole comme dans le cas des cokes de brai, il y a toujours parallélisme entre le volume des pores et la surface calculée au porosimètre à mercure.

5 - ETUDE DE L'ENERGIE D'ACTIVATION -

Nous avons mesuré les énergies d'activation de certains de ces cokes et leurs variations en fonction de l'usure et de la température. Comme dans le cas des cokes de brais, il y a ici décroissance de E avec l'usure surtout après 50 %. Par exemple, le coke spécial D a une énergie d'activation de 49 Kcal/mole aux environs de 900°C et à faible usure, cette valeur décroît ensuite lentement jusqu'à 33 Kcal/mole aux environs de 80 % d'usure. (Les valeurs obtenues à 1000°C sont peu différentes, respectivement 51 et 28 Kcal/mole).

Avec le coke C 590, la valeur moyenne est de 44 Kcal/mole pour une usure inférieure à 50 %, mais elle n'est plus que de 25 Kcal/mole à 80 % d'usure. Ces valeurs sont respectivement de 42,5 et 22 Kcal/mole pour le coke C 355. Nous n'avons donc pas des énergies d'activation très différentes de celles obtenues avec les cokes de brai. La valeur moyenne est ici de 45 Kcal/mole contre 50 Kcal/mole pour les cokes de brai dont les vitesses de gazéification sont légèrement inférieures.

6 - ETUDE DE L'ORDRE DE LA REACTION -

Les mesures effectuées dans les mêmes conditions expérimentales que dans le cas des cokes de brai ont été transcrites, comme pour ceux-ci, sur les graphiques n° 13 et 14. On trouve avec le coke C 493, aussi bien à 960 qu'à 1 020°C, une vitesse pouvant être représentée par une équation du type :

$$v = kp + \text{constante}$$

analogue à celle obtenue précédemment. Dans ce cas, et contrairement aux 2 autres cokes étudiés précédemment, la vitesse décroît avec l'usure.

Si l'on porte les pertes de poids de l'échantillon après un temps donné de gazéification en fonction de la pression partielle de gaz carbonique dans le mélange réactionnel, on peut attribuer à cette vitesse de réaction un ordre égal à 0,6.

QUATRIÈME PARTIE

CARBOXYRÉACTIVITÉ DU COKE DE GILSONITE

1 - GENERALITES -

La gilsonite (G) ne se trouve apparemment qu'aux U.S.A., c'est une variété de schiste bitumineux située dans des veines qui remplissent des failles tectoniques. On pense qu'elle se serait formée comme le pétrole et serait remontée dans les failles en se transformant sous l'effet de la pression et de la chaleur. La composition de cette gilsonite est donnée par Bestougeff-Jacqué (1962).

Le coke de gilsonite est obtenu en deux temps : craquage de la gilsonite à 482°C et, après extinction de ce coke par voie humide, calcination à 1260°C. Le coke de gilsonite a une structure très différente des cokes habituels ; il se présente sous forme de grains pseudo-sphériques dont les dimensions sont comprises entre 0,5 et 3 mm. Ces grains sont en général constitués de couches concentriques visibles à faible grossissement soulignées par des craquelures. Les principales caractéristiques de ce coke sont les suivantes :

Densité réelle	% cendres	Sm ² /g
1,990	0,30	0,87

2 - ETUDE DE LA VITESSE DE GAZEIFICATION -

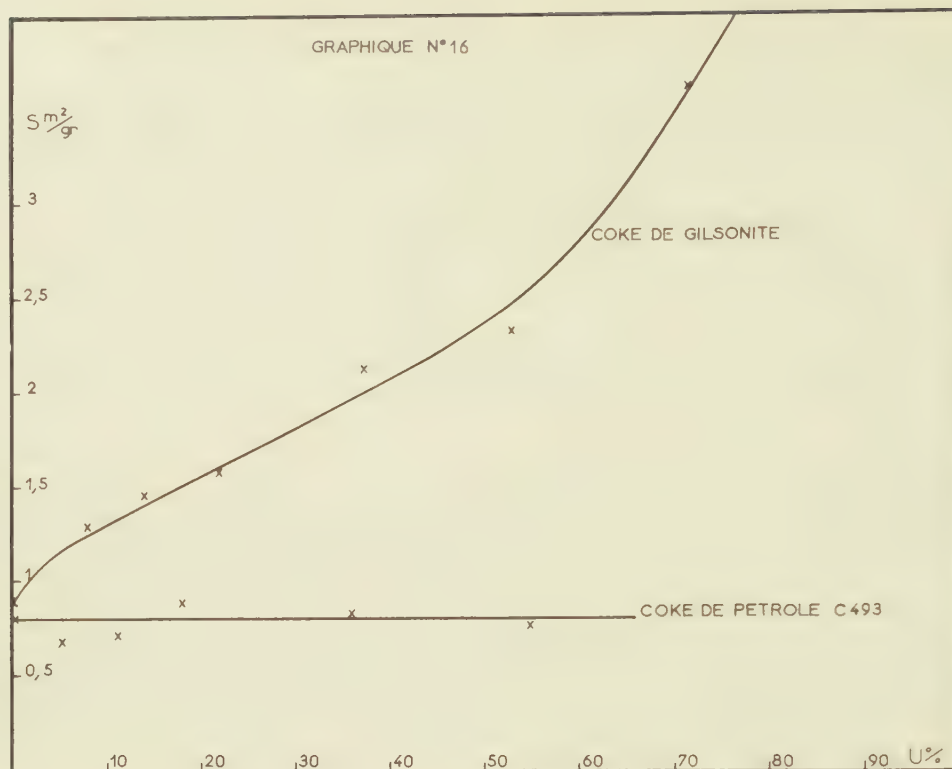
La forme très remarquable de la courbe donnant la vitesse de gazéification de ce coke en fonction de l'usure (G, graphique n° 20) nous a amené à étudier l'évolution de la surface B. E. T. de ce coke au cours d'une combustion. En effet, comme on peut le constater sur ce graphique, la vitesse de combustion croît jusqu'à 70 % d'usure alors que la masse de l'échantillon passe de 1,5 à 0,45 g. On ne peut expliquer cette augmentation de la vitesse de combustion que par une augmentation de la surface accessible au gaz réactionnel au cours de l'usure de l'échantillon. Nous donnons dans le tableau ci-dessous, ainsi que sur le graphique n° 16, l'évolution de la surface spécifique de ce coke avec l'usure au cours d'une gazéification à 960°C dans le gaz carbonique.

U %	0	8	14	22	37	53	71
Sm ² /g	0,87	1,30	1,47	1,58	2,15	2,34	3,61

S'il n'y a pas proportionnalité entre la vitesse de gazéification et la surface B. E. T., ce que nous n'avons d'ailleurs jamais rencontré, il y a néanmoins parallélisme net entre l'évolution de la surface B. E. T. et la vitesse de gazéification. Ces deux grandeurs varient dans le même sens pour le coke de gilsonite comme dans le cas des cokes de pétrole.

3 - ETUDE DE LA POROSITE -

Le développement de la surface B. E. T. au cours de l'usure de l'échantillon correspond à une forte microporosité et à une porosité fermée non négligeable. L'existence de cette microporosité



est d'ailleurs confirmée par diffusion centrale des rayons X. La combustion de ce coke donne en effet progressivement accès à la porosité fermée et à l'ultra microporosité par l'augmentation des diamètres de certains micropores qui deviennent accessibles au krypton employé pour les mesures de surface. Parallèlement, l'augmentation de diamètre des micropores déjà accessibles au krypton accroît la surface au début de la combustion. La forte microporosité de ce coke peut d'autre part être mise en évidence par l'évolution, pour une même usure, de la surface B. E. T. en fonction de la température à laquelle cette usure a été obtenue. En effet, plus l'usure du coke de gilsonite est obtenue à basse température, plus la surface B. E. T. mesurée est grande, ce qui traduit la plus grande pénétration du gaz réactif dans le système microporeux du coke et met en évidence qu'une partie importante de cette surface ne se gazéifie pas en régime "chimique". C'est ainsi que l'on peut obtenir jusqu'à 15 m²/g pour ce coke usé à 30 % dans l'air à 460°C.

Le spectre des pores dans le domaine allant de 1,5 à 0,0375 μ a été étudié au porosimètre à mercure sur quatre granulométries différentes (0,8-1 mm, 0,4-0,8 mm, 0,315-0,400 mm, 0,200-0,315 mm). La valeur moyenne de la porosité dans cette gamme de diamètres est de 0,019 cc/g, ce qui correspond à une porosité assez faible et voisine de celle des cokes de brai. Signalons que c'est pratiquement le seul cas où au cours de nos mesures au porosimètre à mercure, nous ayons pu obtenir une cassure nette dans la courbe des volumes de mercure introduits dans l'échantillon en fonction des pressions exercées. Ce résultat est probablement imputable au fait que le coke de gilsonite se présente sous la forme de grains pratiquement sphériques. La valeur de cette cassure correspond à 2-3 μ de diamètre. En mesurant les volumes de pores inférieurs à 1,5 μ , nous sommes donc certain d'avoir éliminé la porosité intergranulaire.

CINQUIÈME PARTIE

OXYRÉACTIVITÉ DE CES DIFFÉRENTS COKES

1 - GENERALITES -

Nous avons entrepris une étude de l'oxyréactivité analogue à celle de la carboxyréactivité. Ces essais ont été effectués à la thermobalance Chevenard sur une masse de 800 mg de coke de granulométrie 27-31 AFNOR (0,4-1 mm) dans un courant d'air de 600 cc/mn. Dès les premiers essais, il s'est avéré qu'il n'était pas possible d'expérimenter sur les cokes de brai de houille à la même température que sur les cokes de pétrole si l'on désirait obtenir des vitesses de combustion du même ordre de grandeur. L'exothermicité de la réaction limite d'autre part la gamme des températures dans laquelle il est possible d'opérer car la température de l'échantillon doit rester sensiblement constante.

2 - ETUDE DE LA VITESSE DE GAZEIFICATION -

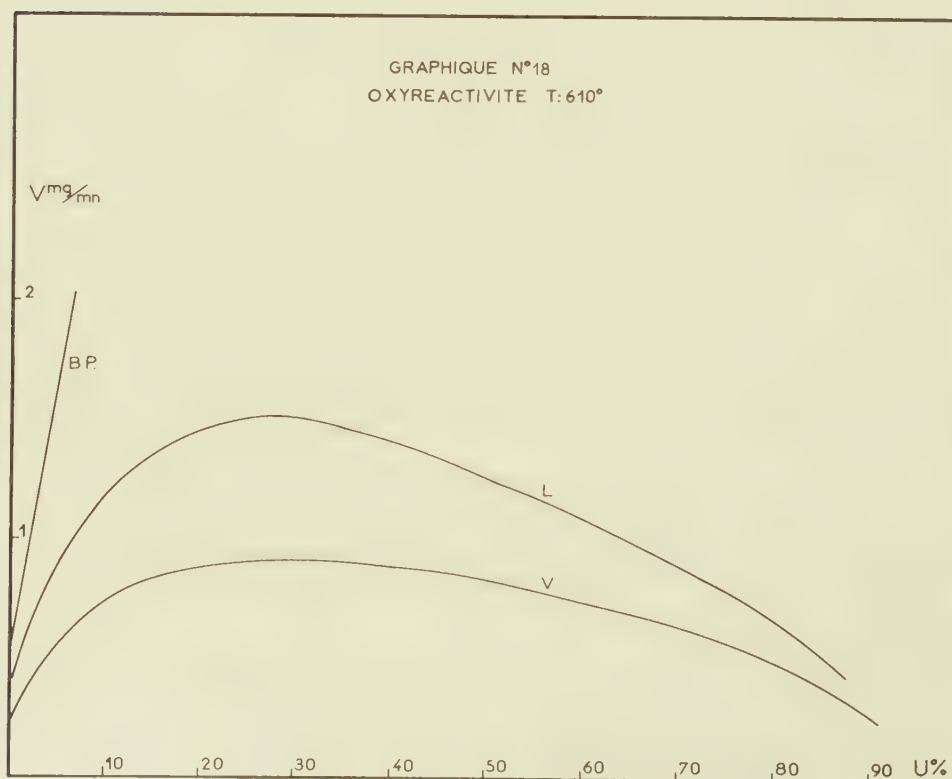
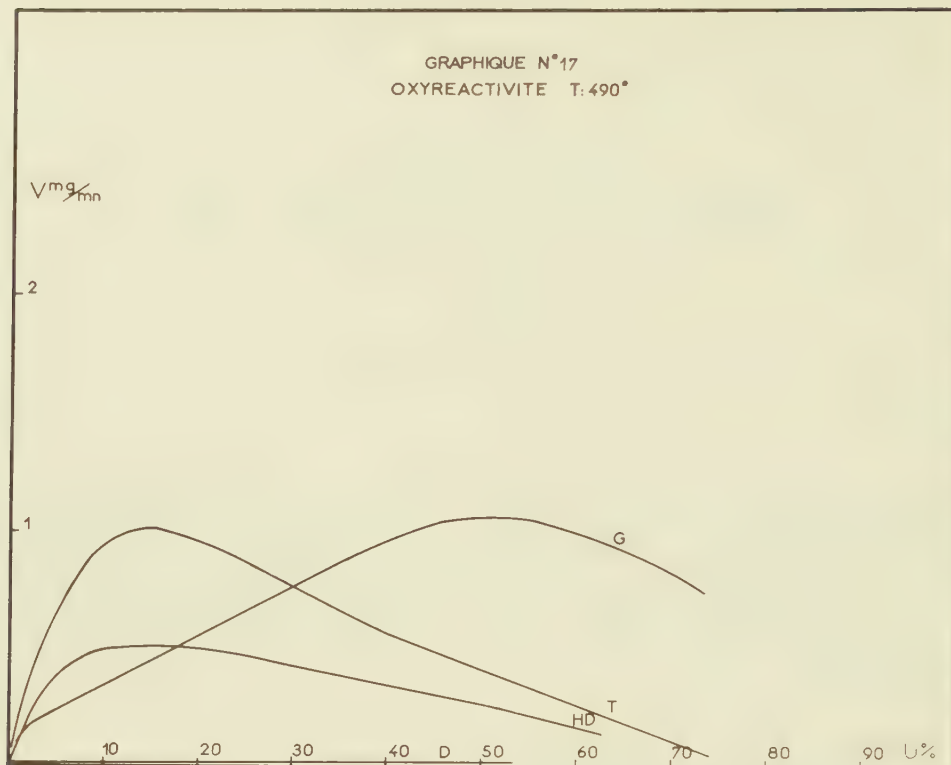
Nous avons opéré à 490°C pour le coke de pétrole HD (C 590), la gilsonite (G), le coke spécial D et un coke métallurgique assez réactif (T). Les courbes représentant les vitesses de gazéification en fonction de l'usure sont portées sur le graphique n° 17 pour les quatre cokes ci-dessus.

Les essais sur les cokes de brai ont généralement été effectués à 610°C ; nous portons sur le graphique n° 18 les vitesses de gazéification, en fonction de l'usure, des cokes de brai 1200°C Völklingen et Libercourt. A cette même température de 610°C, la réaction de gazéification du coke (BP) provenant du brai de pétrole Reilly s'est emballée. Ce coke a été étudié précédemment dans le chapitre correspondant aux cokes de brai de houille, car utilisé comme liant, il avait été cokéfié en laboratoire dans des conditions analogues aux cokes de brai. Nous n'avions constaté sur ce coke aucune anomalie des paramètres physiques que nous mesurons, seule la carboxyréactivité était nettement inférieure à celle des divers autres cokes de brai de houille. Ici nous le distinguons immédiatement car il ne peut être étudié à la même température que les cokes de brai de houille, son oxyréactivité étant très supérieure à celle de ces cokes. Inversement, ce coke peut être gazéifié à 490°C comme les autres cokes de pétrole, mais les vitesses de ceux-ci ne peuvent être mesurées à 610°C par suite de l'augmentation excessive de la température de l'échantillon.

Nous en concluons que c'est la structure de ce coke BP qui impose sa réactivité et non sa texture, qui est comparable à celle des cokes de brai de houille. Les cokes de pétrole sont donc nettement plus réactifs à l'air que les cokes de brai de houille alors qu'ils ont sensiblement la même carboxyréactivité.

De l'examen des diverses courbes donnant la vitesse de gazéification de l'échantillon en fonction de son usure, nous remarquons que la forme générale de ces courbes est la même que celle obtenue en carboxyréactivité, en particulier nous retrouvons la croissance très remarquable de la vitesse de gazéification de la gilsonite. En oxyréactivité, la décroissance de la vitesse de gazéification est plus accentuée pour les cokes métallurgiques que pour les cokes de pétrole comme c'est également le cas en carboxyréactivité.

De même pour le coke de brai C 524/1200, nous avons retrouvé en oxyréactivité une vitesse pratiquement indépendante de l'usure. Nous pensons donc que la forme de ces courbes est caractéristique d'un coke donné et qu'elle dépend de sa texture, puisque la nature de ce coke peut être déduite de l'examen de ces courbes de gazéification alors que la structure du coke fixe la réactivité



moyenne de l'échantillon. Ces résultats obtenus à la thermobalance Chevenard ont été confirmés en suivant au cours de la combustion la composition des gaz (oxyde de carbone et gaz carbonique) sortant d'un montage de réactivité identique à celui décrit par Magrone (1954).

Nous venons de montrer qu'il n'y a pas de corrélation entre les réactivités vis-à-vis de l'air et du gaz carbonique de ces divers groupes de cokes, mais nous remarquons en outre qu'à l'intérieur de l'un de ces groupes, celui des cokes de brai de houille par exemple, les classements de réactivité sont différents pour ces deux gaz. Ces résultats ont pu être confirmés de façon très nette par l'étude des quatre cokes de brai Völklingen préparés à des HTT différentes. Nous avons en effet observé précédemment que les carboxyréactivités de ces cokes préparés à 1000-1150-1200 et 1300°C étaient voisines. Or la réactivité à l'air fait ressortir immédiatement la température de préparation de l'échantillon, car si la vitesse de combustion du coke 1300 n'est pratiquement pas mesurable à la thermobalance à 555°C, celle des deux cokes 1150 et 1200 sont égales à $I = 0,14$ mg/mn et indépendantes de l'usure, alors que celle du coke 1000°C est largement variable avec l'usure et égale à $I = 0,87$ mg/mn, donc six fois plus rapide.

Nous sommes en présence de cokes possédant des carboxyréactivités égales et des oxyréactivités très différentes.

SIXIÈME PARTIE

LES MÉLANGES "COKE DE PÉTROLE-BRAI"

APRÈS CUISSON (ÉLECTRODES)

1 - GENERALITES -

Les anodes dites "précuites" destinées à la fabrication industrielle de l'aluminium sont préparées à partir de coke de pétrole et de brai de houille de hautes températures servant comme liant.

L'anode crue est obtenue après malaxage et pressage d'un mélange de coke de diverses granulométries avec 17 % de brai environ. Ce mélange est ensuite cuit aux environs de 1200°C, la durée totale du cycle de cuisson étant de 27 jours. Nous sommes donc en présence d'un produit hétérogène formé d'un coke de pétrole support et d'un coke de brai cokéfié en présence de ce support, que nous appelons coke liant, et qui chauffé à 2700-3000°C donnerait du graphite. Il constitue donc le produit intermédiaire de la fabrication industrielle du graphite. Ce produit "cuit" sert également comme anodes pour l'obtention de l'aluminium par voie électrolytique, ce qui nous a conduit à examiner la réactivité d'un certain nombre d'anodes après avoir étudié celles de leurs matières premières.

Le problème principal était de reconnaître si la combustion préférentielle d'une des phases de l'anode était décelable et d'étudier l'interaction brai-coke support. Nous verrons que nous avons été amené à conclure que l'on ne pouvait tenir compte de la réactivité du brai cokéfié seul dans des conditions analogues à celles de l'anode, car la cokéfaction du brai en présence du coke de pétrole comme support modifie profondément ses propriétés. En particulier, la réactivité du brai cokéfié, en tant que liant dans l'anode, est supérieure à celle du brai cokéfié seul. Nous rapprochons ce fait de la constatation importante suivante : dans des conditions de cokéfaction données, "le carbone fixe" du brai augmente considérablement (quelle que soit sa provenance) en présence d'un support, c'est-à-dire lorsqu'il joue le rôle de liant. Nous pensons que ceci constitue l'un des problèmes principaux posés par cette question.

Nous avons également examiné quelques mélanges coke de brai-brai préparés à 950 et 1200°C afin de compléter l'étude de l'interaction du brai et de son support ; en effet la réactivité du mélange diminue quand la HTT croît jusqu'au moment où la densité réelle du mélange dépasse celle du coke support. La réactivité du mélange en fonction de la HTT passe donc par un minimum lorsque ce mélange est préparé dans certaines conditions.

Nous étudierons tout d'abord une série de 23 anodes, fabriquées en laboratoire à partir de produits purs bien déterminés, sur laquelle nous avons fait varier un à un les différents paramètres : nature du coke, nature du liant etc. mais où les cokes support n'ont pas été recuits dans les mêmes conditions que les anodes, car nous ne pensions pas à priori que ce coke, chauffé à une température inférieure à sa HTT, pouvait évoluer. Certains des résultats de cette étude ne pouvant s'expliquer que par une variation de la réactivité de ce coke support, nous avons ensuite étudié une nouvelle série de six anodes où les cokes supports ont été recuits dans les mêmes conditions que les anodes. Nous terminerons cette partie sur la réactivité des anodes par l'étude de cinq anodes industrielles avant d'examiner leurs porosités.

L'étude portera donc sur :

- 2 - L'étude de la carboxyréactivité de diverses électrodes
 - a) étude de 23 électrodes fabriquées en laboratoire,
 - b) étude de 6 nouvelles électrodes,
 - c) étude de 5 électrodes industrielles.

3 - L'étude de la porosité :

- a) Spectre des pores des électrodes à base de coke de pétrole,
- b) Spectre des pores des électrodes à base de coke de brai,
- c) Influence de la HTT sur le spectre de pores des électrodes,
- d) Influence des spectres de pores sur la cinétique de combustion.

4 - L'étude de l'évolution de la surface B.E.T. au cours de la gazéification.

2 - ETUDE DE LA CARBOXYREACTIVITE DE DIVERSES ELECTRODES -

a) Etude de 23 électrodes fabriquées en laboratoire :

Nous donnons en annexe différents tableaux résumant la constitution de ces 23 anodes et la nature des matières premières. Les résultats des mesures de réactivité sont portés sur le tableau n°3 où les mesures de réactivité sur blocs opérés à la thermobalance Testut et à la thermobalance Chevenard sont respectivement notés T et C. Pour les essais sur cette deuxième thermobalance, nous donnons une vitesse moyenne de gazéification pendant les quatre premières heures de la réaction. Tous ces résultats obtenus sur ces blocs nous ont servi à recouper les essais sur granulés et surtout à démontrer que l'on obtenait le même classement dans presque tous les cas.

Nous sommes donc certains qu'il n'y a pas eu, au cours du broyage et du tamisage, sélection entre les deux constituants de l'anode comme on pouvait le craindre. D'autre part, pour une même prise d'essai, les réactivités sur grains donnent des écarts plus grands que sur blocs, ce qui permet un classement plus précis.

- Influence de la nature du coke :

Nous étudions, ici, six anodes fabriquées avec un même brai (Völklingen) et six cokes différents. L'un de ces cokes est un coke de brai industriel (CB 524), trois de ces cokes ont été étudiés précédemment (HD C 590, BD C 355, gilsonite G). Les deux derniers cokes sont indiqués CP 10 et CP 10 S, ils proviennent de la calcination de coke de pétrole cru auquel on a ajouté 10 % de brai de houille (l'un de ces cokes est riche en soufre et a été noté CP 10 S).

Les réactivités des matières premières sont portées sur le graphique n° 20, celles des anodes correspondantes sur le graphique n° 21.

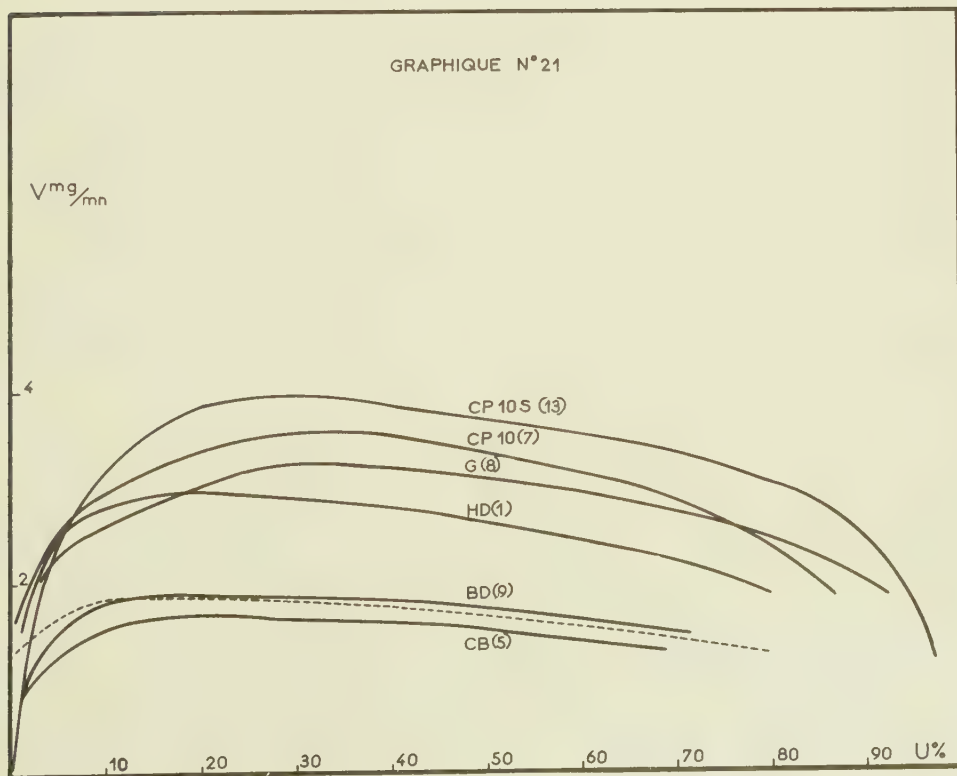
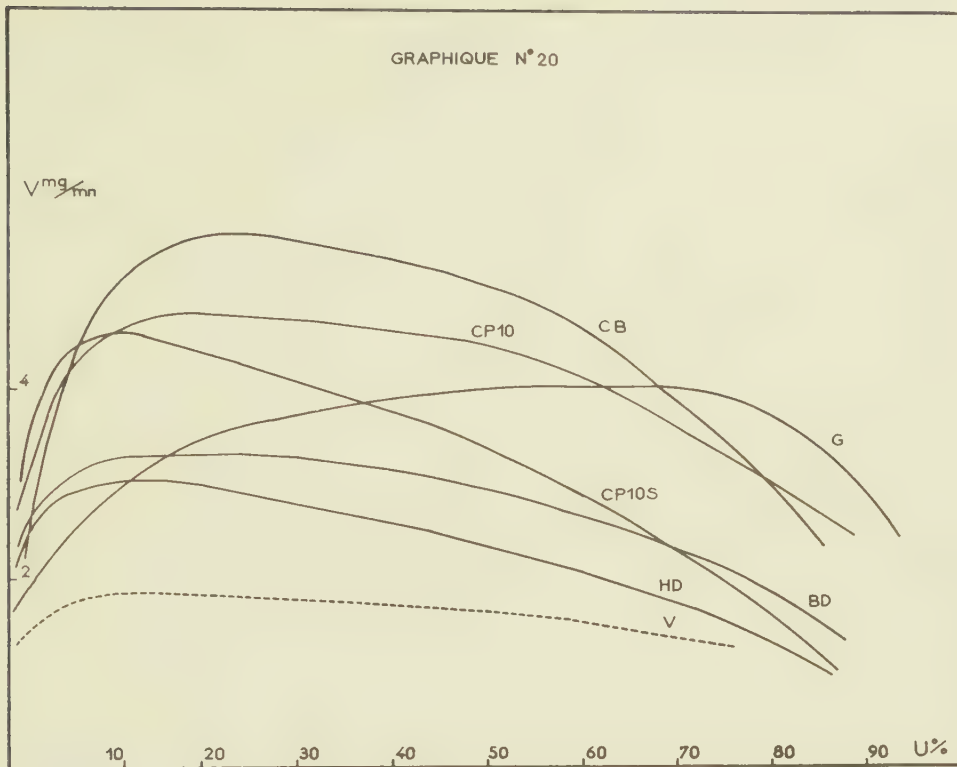
L'influence de la réactivité du coke support sur la réactivité de l'anode est très nette, le classement se rapproche de celui des matières premières pour le CP 10, la gilsonite et le coke HD. Par contre, au coke de brai (CB) possédant la plus grande réactivité correspond l'anode la moins réactive. Nous pouvons expliquer ce résultat, en nous basant sur l'étude ayant porté sur ce coke de brai dans la deuxième partie ; en effet nous avons constaté qu'une très forte diminution de la réactivité se manifestait lors d'une recuisson de ce brai à 1200°C. Il aurait fallu cuire ces six cokes comme nous l'avons fait pour les brais à 1200°C, dans les mêmes conditions que les anodes, pour pouvoir relier exactement la réactivité des matières premières à celles des anodes. Il est probable que parmi ces six cokes, certains ont évolué plus rapidement que d'autres par recuisson à une température inférieure à leur HTT. Malgré cette restriction, nous pouvons conclure à une importance très nette de la réactivité du coke support sur la réactivité des électrodes.

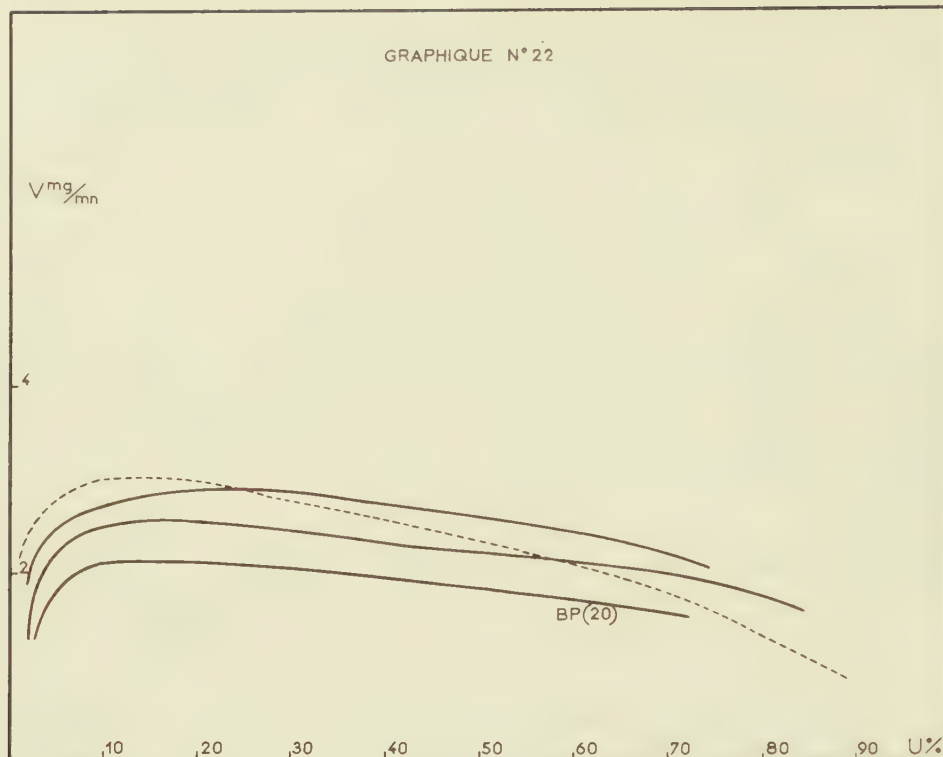
- Influence de la nature du liant :

Les résultats concernant cinq anodes préparées à partir d'un coke de pétrole (HD 590) et de cinq brais différents étudiés dans la deuxième partie sont portés sur le graphique n° 22. Les réactivités des matières premières, c'est-à-dire les cinq brais cokéfiés seuls à 1200°C et du coke de pétrole support ont été déterminées dans les mêmes conditions opératoires que les réactivités des cinq anodes (Graphique n° 11).

Les réactivités des quatre anodes aux brais de houille sont comprises entre les courbes extrêmes du graphique n° 22, celle préparée à partir du brai de pétrole est indiquée à BP (20). A l'intérieur de ce groupe de quatre anodes, le classement des réactivités n'est pas le même que celui des cinq cokes de brai cokéfiés seuls ; d'autre part nous remarquons que la décroissance en fonction de l'usure de la vitesse de gazéification du coke de pétrole de base est atténuée, le brai a tendance à imposer l'allure de sa cinétique. Entre le brai HGD et le brai de pétrole, nous avons un rapport de réactivité voisin de 3 pour les cokes de brai, ce rapport n'atteint que 1,4 sur les anodes.

L'importance de la réactivité du brai sur la réactivité de l'anode est donc notable, mais ce n'est pas le facteur essentiel.





Toutefois, on ne peut tirer aucune conclusion de l'étude des brais cokéfiés seuls quant à la réactivité des anodes. C'est, semble-t-il l'interaction brai-coke support qui impose la réactivité du produit final.

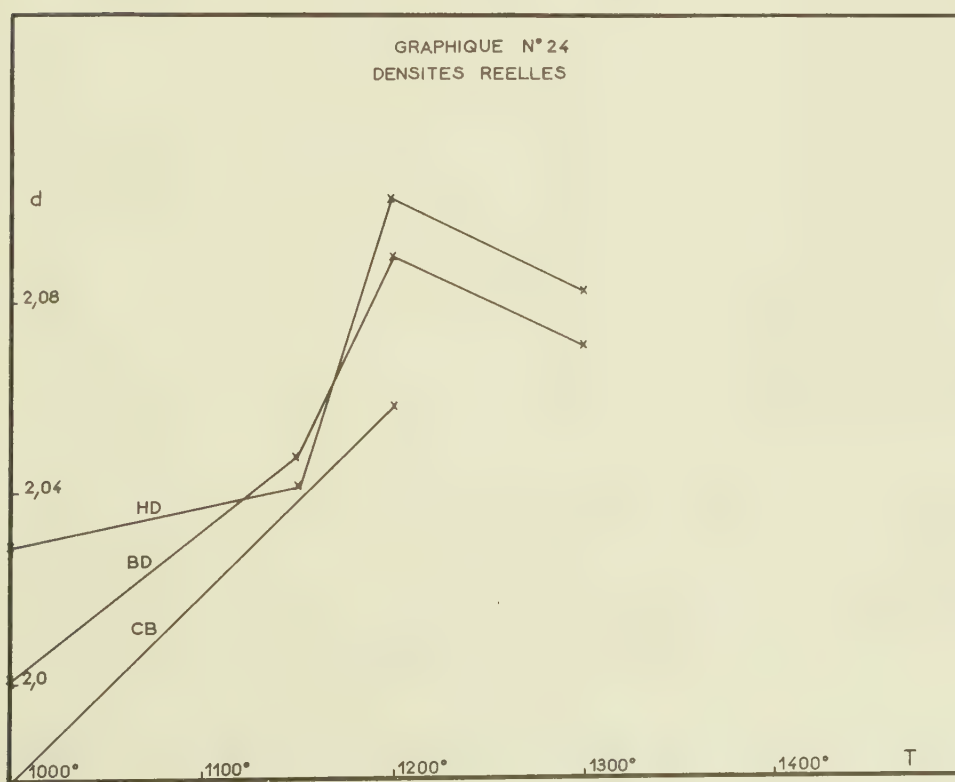
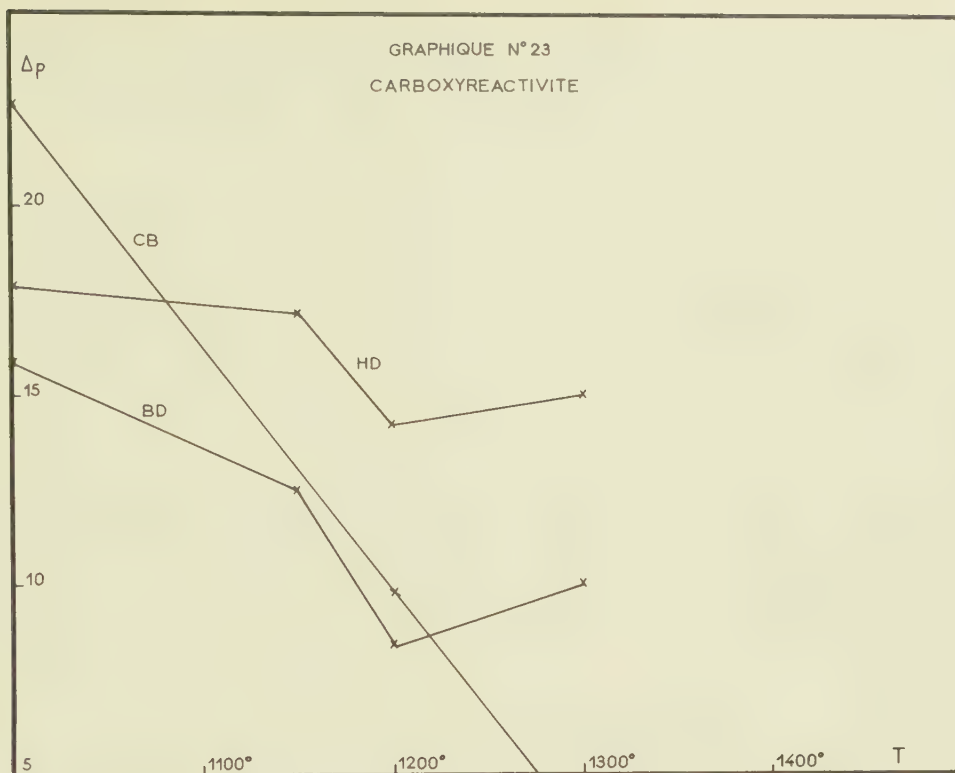
- Influence de la HTT :

Deux groupes de quatre anodes préparées à partir de deux cokes de pétrole différents et d'un même brai ont été traitées à des températures variables : 1 000, 1 150, 1 200 et 1 300°C. La température de 1 200°C a été obtenue au cours d'un cycle de cuisson long (21 jours) ; alors que les trois autres températures ont été atteintes en 85 - 90 heures. Nous avons porté sur les graphiques n° 23 et 24 les évolutions de la carboxyréactivité et de la densité réelle de ces huit anodes ainsi que les résultats correspondants trouvés sur une anode en brai cuite à 1 000 et 1 200°C.

Si l'on constate une diminution nette de la réactivité de l'anode en fonction de la HTT ce facteur n'est pas le seul ; la quantité de chaleur mise en jeu lors de la cuisson influe en effet notablement, puisque la réactivité des anodes cuites à 1 300°C est supérieure à celle des anodes cuites à 1 200°C. On observe d'ailleurs des variations dans le même sens des densités réelles. On sera donc amené par la suite à tracer les courbes donnant les réactivités en fonction des densités réelles et non en fonction des HTT.

Notons, dans le cas de l'anode en brai, la décroissance extrêmement rapide de la réactivité, qui provient essentiellement de la forte évolution du coke de brai support, lors de cette recuisson.

En conclusion, on peut dire que la densité réelle est un bon critère de la cuisson d'une anode pour un coke donné, mais qu'on ne peut pas comparer au moyen des densités réelles deux anodes fabriquées avec deux cokes différents, car l'anode à base de coke de pétrole basse densité, qui est l'anode possédant la densité réelle la plus faible, est la moins réactive. Cette décroissance de la réactivité quand la densité réelle croît n'a pas été confirmée lorsque toutes les HTT ont été atteintes au cours d'un cycle de cuisson de 21 jours. La réactivité passe, dans ce cas, par un minimum pour une valeur de la densité réelle du mélange légèrement supérieure à celle du coke support. Par exemple, pour des densités réelles égales à : 2,042-2,070 et 2,110 on obtient des réactivités moyennes I égales à : 8,8-7,8 et 9 mg/mn, la densité réelle du coke de base étant de 2,049. Les surfaces B.E.T. initiales ne suivent pas la même variation, elles sont en effet respectivement de 1, 0,7 et 0,5 m²/g.



- Influence de la granulométrie :

Les anodes 21, 22 et 23 ne diffèrent que par la granulométrie des produits qui entrent dans leur constitution. Leurs vitesses extrêmes sont dans un rapport de 1,1, alors que les spectres poreux de ces trois anodes sont très différents comme nous le verrons plus loin.

- Influence de l'apport de déchets et du pourcentage de brai :

L'obligation, dans la pratique industrielle, de recycler les anodes usées dans les cuves introduit un constituant supplémentaire que nous appelons "déchets" et qui est riche en matières minérales. Les anodes 14, 15 et 16 contiennent 15 % de ces déchets dont l'analyse est donnée dans le tableau n° 5. Ces trois anodes, qui contiennent respectivement 15, 17 et 20 % de brai, ont des réactivités pratiquement identiques et égales à 1,4 fois celle de l'électrode correspondante sans déchets. Ces réactivités sont comparables à celles des anodes les plus réactives de cette étude.

Nous mettons donc en évidence un effet catalytique important des matières minérales introduites dans cet échantillon. Ces résultats seront confirmés au cours de l'étude des cinq électrodes industrielles.

A la suite de cette série d'essais, il est difficile de conclure que le brai cokéfié en présence d'un support est plus réactif que le même brai cokéfié seul ; en effet nous venons de montrer qu'il nous manque une donnée essentielle : la réactivité du coke support après recuisson dans les mêmes conditions que l'anode. Les cokes de pétrole étant obtenus aux environs de 1400°C, nous ne pensions pas a priori qu'ils puissent se transformer par une cuisson prolongée à 1200°C.

Nous allons maintenant envisager quelques essais sur granulés où l'on a suivi l'évolution de tous les paramètres du coke de pétrole, du coke de brai et des anodes correspondantes au cours des différents traitements thermiques.

b) Etude de six nouvelles électrodes :

Nous partons d'un coke de brai (CB 524), d'un coke de pétrole haute densité (C 686) et de trois brais : Libercourt, Neunkirchen et Völklingen. Ces trois brais ont été cokéfiés à 1200°C dans des conditions identiques à celles des anodes, nous les notons : CBL/1200, CBN/1200 et CBV/1200. A partir de chacun de ces cokes (CB et HD) et de ces trois brais, nous formons six anodes dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau ci-dessous :

Coke	Densité réelle	Sm ² /g	Img/mn
CB tel quel	1,972	0,5	2,6
CB/1200	2,055	0,78	1,6
HD tel quel	2,055	0,70	2,7
HD/1200	2,146	2,70	2,1
CBL/1200	2,099	0,25	1,5
CBN/1200	2,076	0,25	1,5
CBV/1200	2,089	0,40	1,5
CB-BL/1200	2,046	0,70	2,2
CB-BN/1200	2,047	1,60	2,2
CB-BV/1200	2,030	0,65	2,4
HD-BL/1200	2,069	16	2,3
HD-BN/1200	2,151	0,50	2,3
HD-BV/1200	2,074	4,1	2,0

Nous en tirons les conclusions suivantes :

1/ Les vitesses de gazéification des cokes de brai cokéfiés seuls sont inférieures à celles de leurs supports futurs.

2/ La réactivité de l'anode est supérieure à la réactivité du support, et par conséquent, la réactivité du brai cokéfié en présence de ce support est supérieure à la réactivité du brai cokéfié seul.

Ces résultats ayant été obtenus avec des anodes dites "précuites" à 17 % de brai, nous avons vérifié que ce phénomène était plus visible dans le cas des anodes à auto-cuisson (ou pâtes Söderberg) qui contiennent 30 % de brai et ne sont cuites qu'à 950°C. C'est le même coke de brai support qui

est utilisé dans ce cas mais avec deux brais très différents : un brai de houille Libercourt et un brai de pétrole Reilly. Ces deux brais ont été cokéfiés dans les mêmes conditions que les anodes correspondantes ainsi que le coke support. Comme on peut le voir dans le tableau ci-dessous, le coke de brai support a évolué lors de cette recuisson à 950°C qui est inférieure à sa HTT.

Coke	Densité réelle	Sm ² /g	Img/mn
CB	1,972	0,5	2,6
CB/950	2,008	2,3	2,0
CBL/950	1,978	5,3	1,25
BP/950	1,906	15,8	0,83
CB-CBL/950	1,979	12	4,45
CB-BP/950	1,969	28	6,90

Nous voyons qu'au brai de pétrole (BP) le moins réactif correspond la pâte Söderberg la plus réactive et que cette réactivité est considérable vis-à-vis de celle du coke support et du brai cokéfié seul. C'est donc l'interaction brai-support qui impose la réactivité du produit final. Les valeurs élevées des surfaces B. E. T. obtenues sur ces pâtes Söderberg montrent encore plus nettement que le brai cokéfié en présence d'un coke support ne possède pas les mêmes propriétés que lors d'une cokéfaction séparée. En effet, il est difficile d'admettre une transformation du coke support quand la densité réelle du mélange ne dépasse pas celle du coke support avant recuisson.

c) Etude de cinq électrodes industrielles :

Ces cinq anodes et leurs matières premières correspondantes ont été prélevées à des instants différents dans la chaîne de fabrication. Elles sont en principe fabriquées avec le même coke de pétrole et le même brai Neunkirchen. Outre les cinq anodes sous forme de cylindres et de granulés, nous sommes donc en présence de cinq cokes, de cinq brais et de cinq mélanges (coke de pétrole + déchets d'anodes. On a prélevé également un échantillon moyen des déchets d'anodes. Nous appellerons A,B,C,D et E les cinq anodes ainsi que chacun des produits de départ correspondant.

- Coke de pétrole et mélanges :

Nous constatons immédiatement que les cinq cokes de départ (cinq échantillons différents d'un même coke) ont des réactivités à peu près identiques, alors que les mélanges présentent des réactivités très variables. (Graphique n° 25).

Les déchets d'anodes manifestent une réactivité supérieure aux cinq mélanges et la réactivité de ces mélanges est intermédiaire entre celle du coke pur et celle des déchets. On est donc amené à comparer les réactivités et les pourcentages de matières minérales, donc de cendres des mélanges qui reflètent le pourcentage d'incorporation des déchets d'anodes. A part une exception, nous trouvons sur deux séries d'essais une corrélation nette entre la réactivité et le pourcentage des cendres.

	A	D	E	B	C
I ₁	6,97	4,67	3,77	3,28	1,72
% cendres	2,8	1,42	2,1	1,3	0,6
I ₂	7,8	5,66	4,47	3,03	2,34
% cendres	3,10	1,59	1,11	0,68	0,74

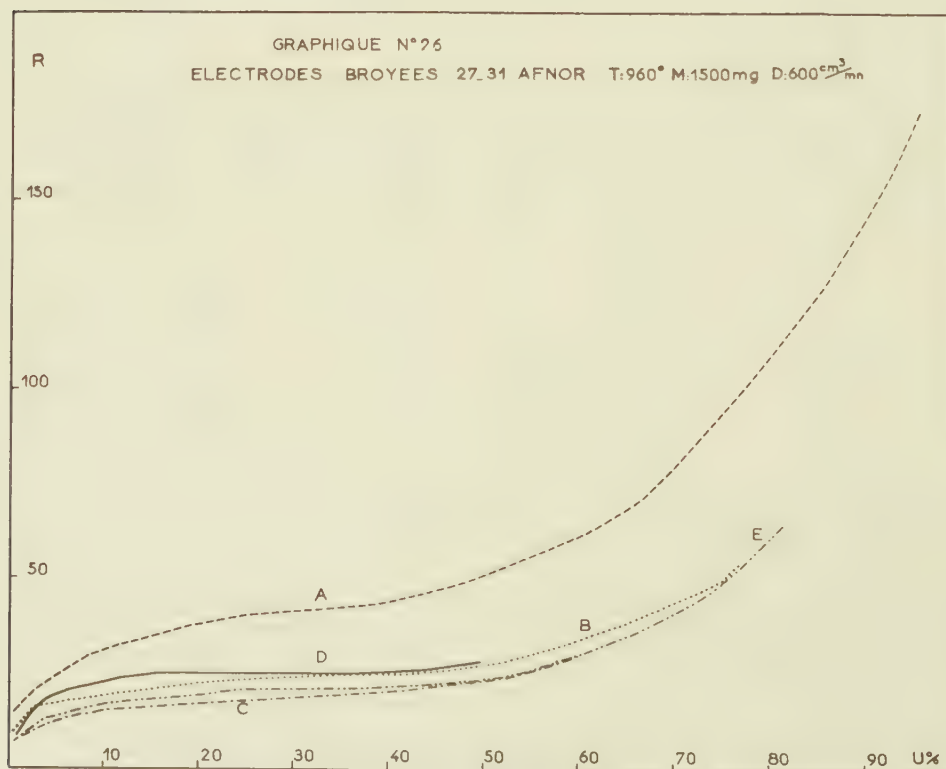
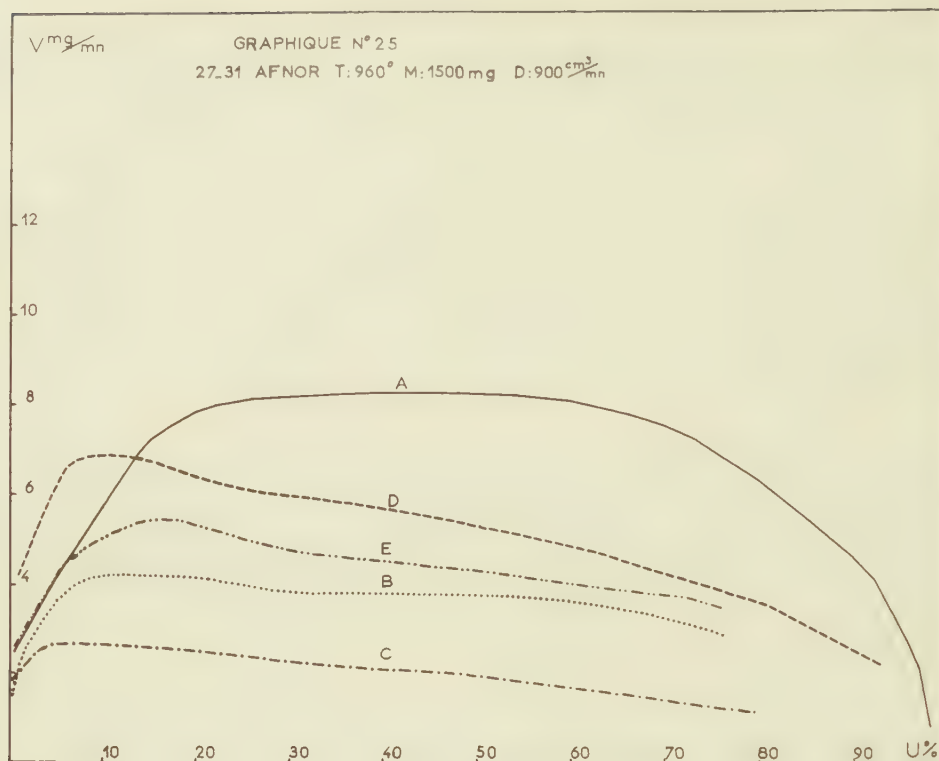
Nous en concluons que la réactivité des mélanges est essentiellement conditionnée par les catalyseurs introduits par les déchets.

- cokes de brai :

Ces cinq cokes de brai ont été étudiés dans la deuxième partie. Rappelons que parmi ces cinq cokes de brai d'un même arrivage, trois ont une réactivité identique (B = C = D), les réactivités de A et E étant différentes et inférieures à celles des cokes ci-dessus.

- anodes :

Nous avons étudié ces anodes sur cylindres et sur granulés. Les courbes donnant la vitesse de gazéification sur granulés sont portées sur le graphique n° 26 où sont exprimées les vitesses



spécifiques en fonction de l'usure, afin de montrer que cette vitesse spécifique croît constamment avec l'usure de l'échantillon, comme pour les différents coques étudiés précédemment. Nous distinguons l'anode A du groupe des quatre autres qui sont moins réactives.

Sur les blocs, nous avons effectué à la fois des mesures de réactivité initiale ($U < 5 \%$) et des essais jusqu'à une usure de l'ordre de 60 % en changeant la sensibilité de la balance (graphique n° 27 et 28). Nous avons tout spécialement étudié la reproductibilité des essais ; les résultats obtenus sur des échantillons différents d'une même anode sont en général très voisins, sauf en ce qui concerne les réactivités initiales. En effet, sur trois essais de réactivité initiale, nous obtenons dans les trois cas le même classement par réactivité décroissante pour les trois électrodes A, B, C : A-C-B. Par contre pour E et D, les réactivités sont inférieures aux trois autres et très voisines, si bien que l'on a les trois cas : $E = D$, $E > D$ et $E < D$.

Pour les deux essais poursuivis jusqu'à usure supérieure à 10 %, nous obtenons le classement : A-B-C-D et E dans un cas et A-B = C-D-E dans l'autre. C'est ce second test qui, à notre avis, est le seul valable car les différences entre les anodes s'accroissent avec l'usure et les courbes ne se coupent pas au-delà de 15 à 20 % d'usure.

Nous classons donc les cinq électrodes en deux groupes, l'électrode A très réactive et les quatre autres. Parmi celles-ci, l'électrode E se distingue par une réactivité un peu plus faible.

De l'étude de ces 5 anodes, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Pour un taux de cendres inférieur à 1,5 %, le brai est responsable de la réactivité de l'anode, en effet à l'anode E la moins réactive correspond le brai de loin le moins réactif et pour les trois anodes B, C, D de réactivités très voisines, les réactivités des brais sont pratiquement identiques bien que les réactivités des mélanges soient très différentes.

La réactivité de l'anode A est imposée par les cendres (3 %) car elle correspond à un brai peu réactif.

3 - ETUDE DE LA POROSITE -

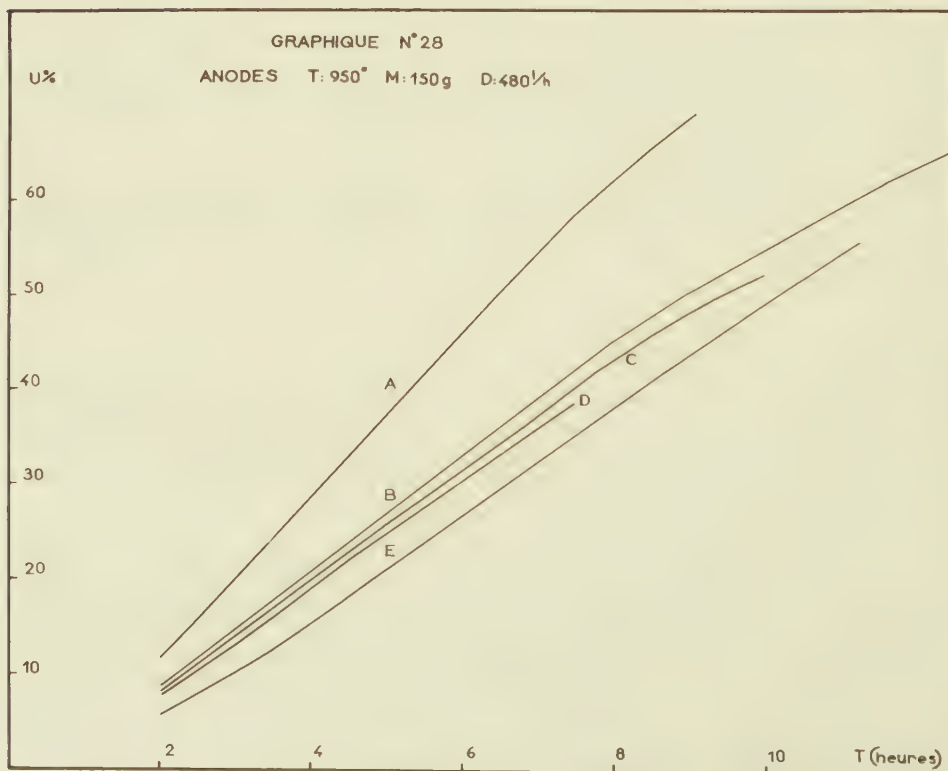
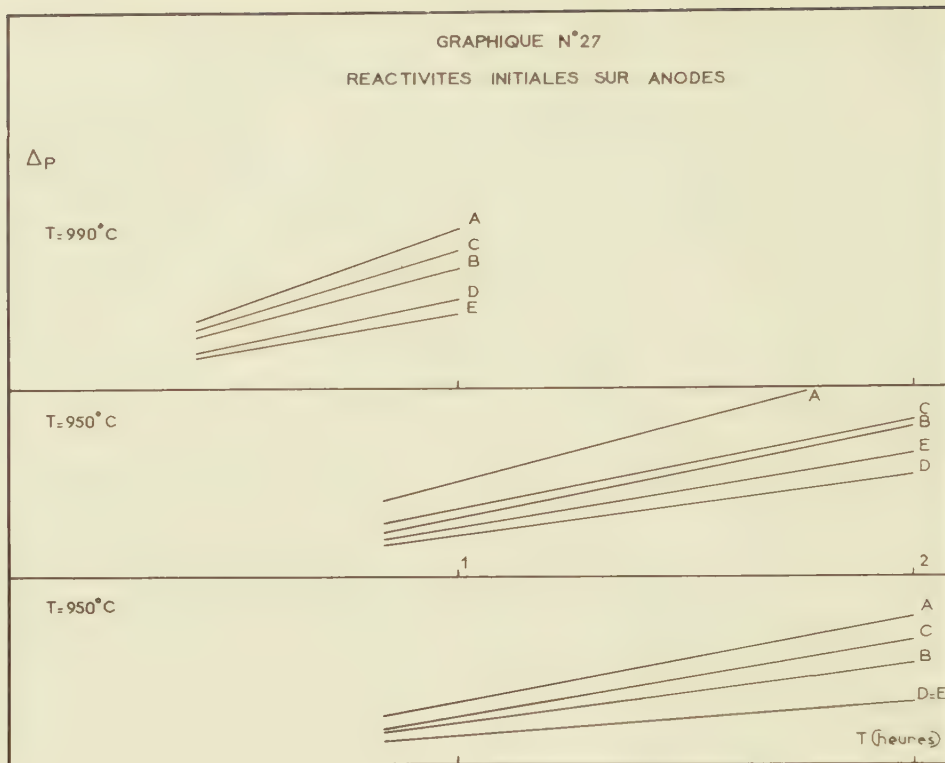
Toutes les déterminations de répartition de pores ont été effectuées sur des blocs de dimensions connues ($L = 25$, $\phi = 18$ ou 20 mm). Il était nécessaire lors de ces essais de s'assurer que le mercure ne fait pas éclater les pores aux pressions de quelques centaines de kilos par centimètre carré. A cet effet, on a effectué une mesure dans les conditions habituelles en pesant l'échantillon avant l'essai, puis après distillation sous vide du mercure contenu dans l'échantillon, on le repèse afin de vérifier que 98 à 99 % du mercure a effectivement distillé. On recommence une deuxième mesure et l'on constate que la répartition des pores obtenue est identique à la première aux erreurs expérimentales près qui sont inférieures à 2 %.

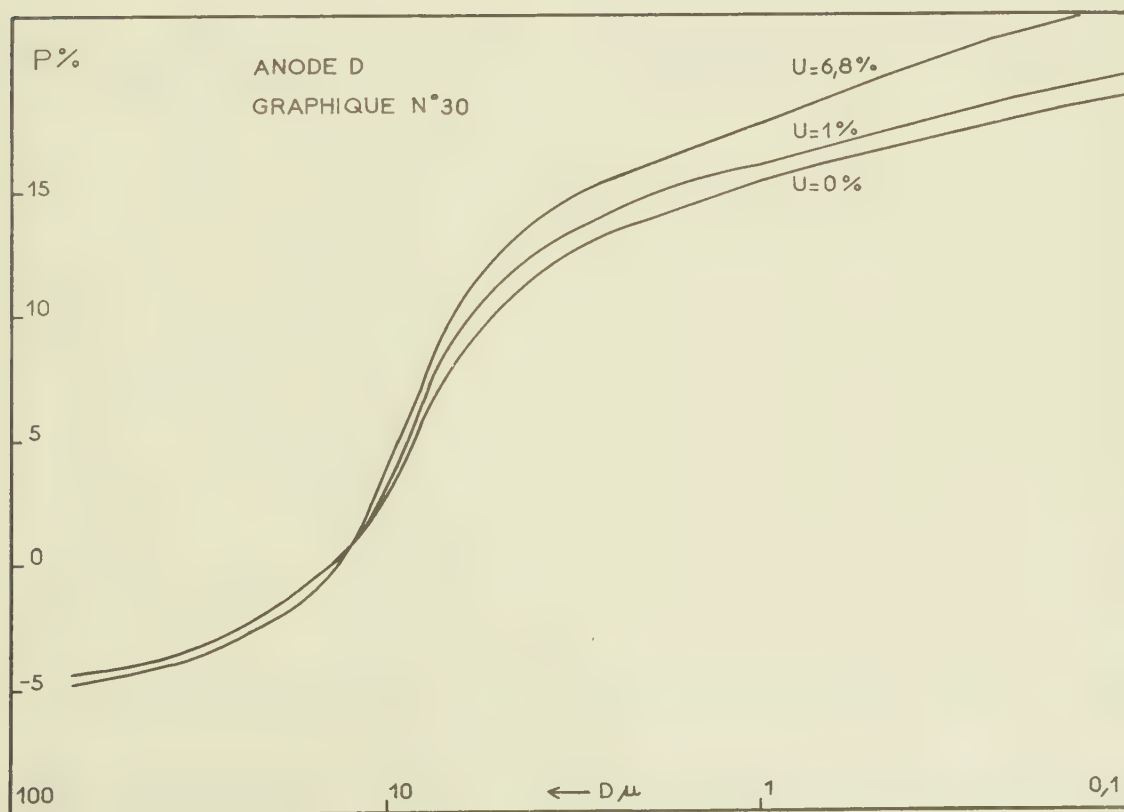
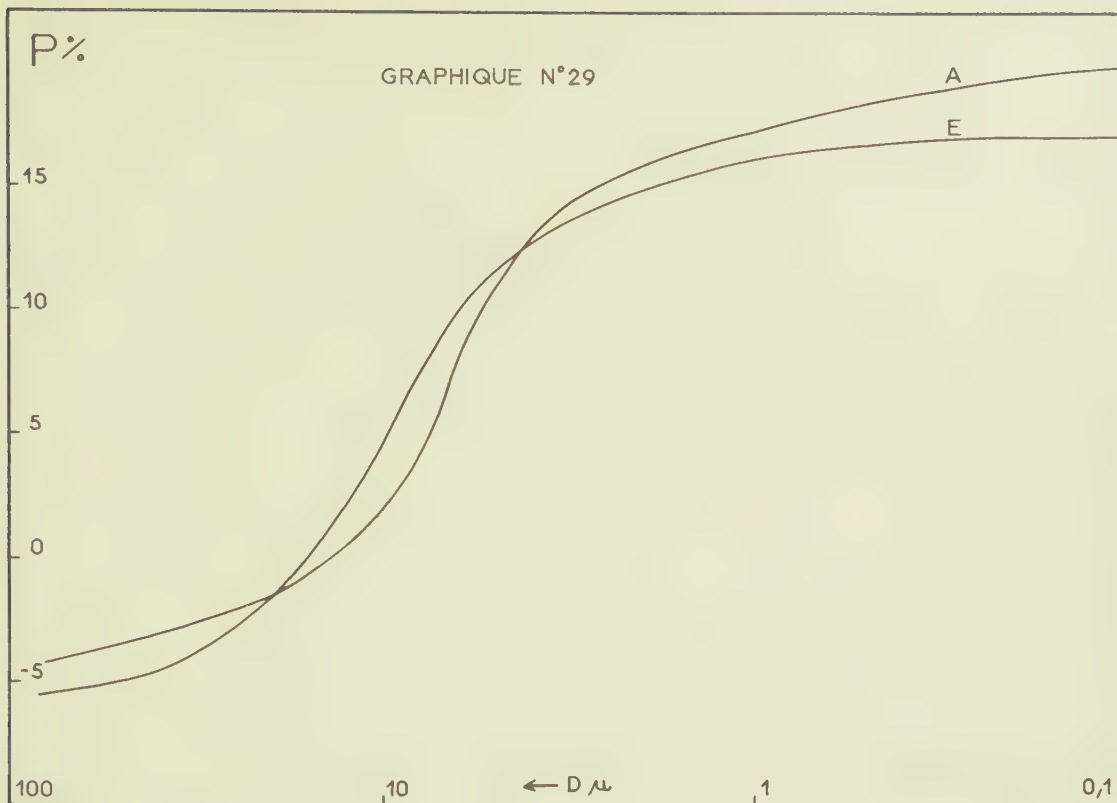
Nous étudierons successivement les spectres de pores des électrodes à base de coke de pétrole et de brai, ainsi que l'effet de la HTT sur ces différents spectres. Nous indiquerons ensuite quelles sont les principales conclusions que l'on peut en tirer quant à la cinétique de combustion de ces différentes électrodes.

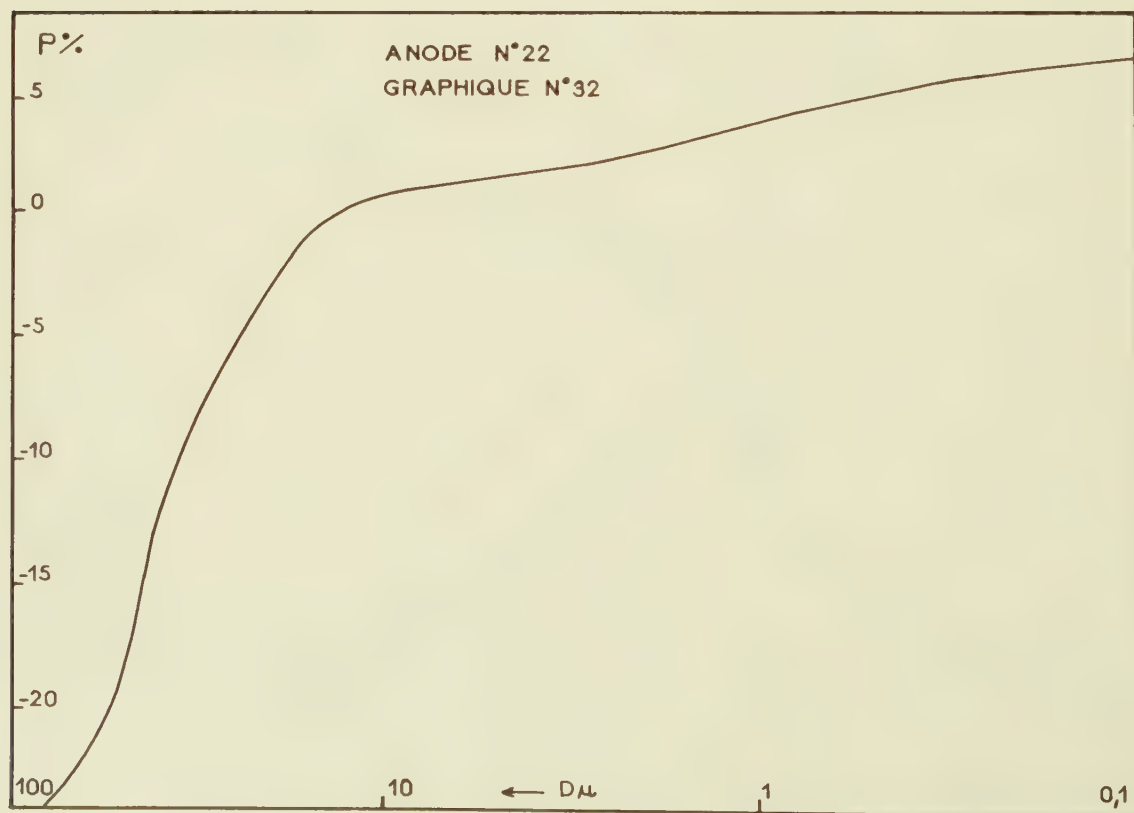
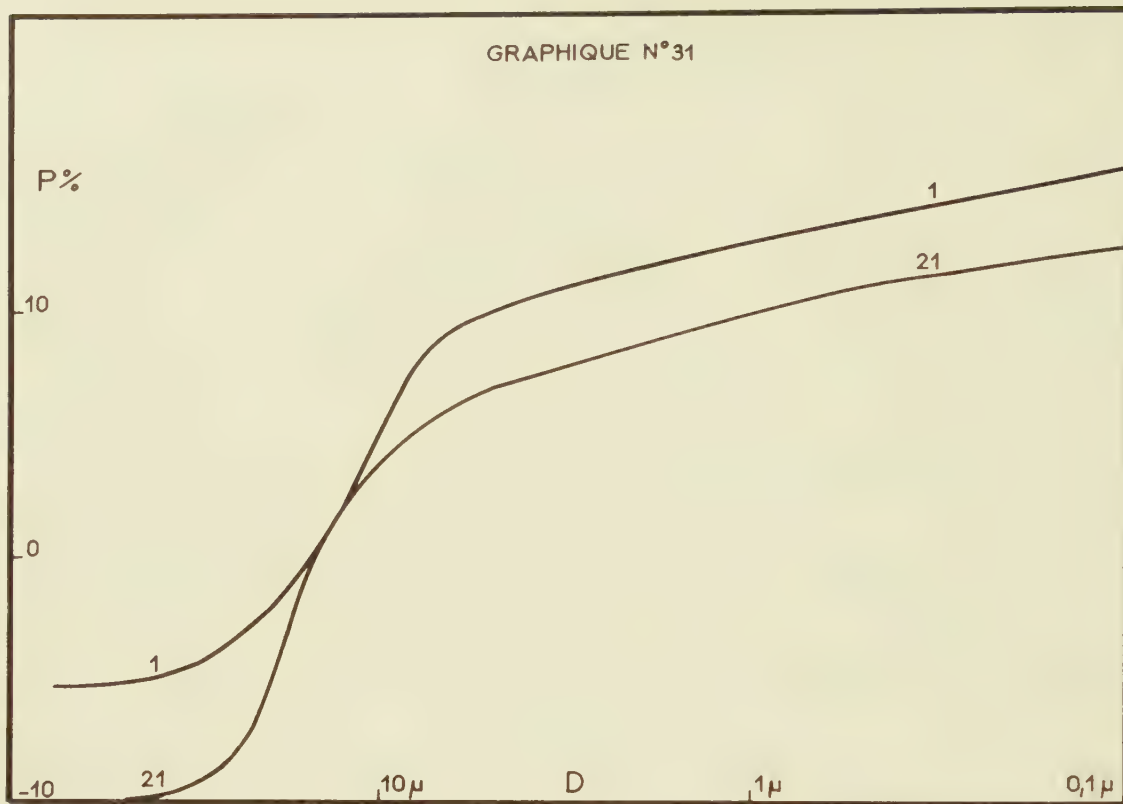
a) Spectre des pores des électrodes à base de coke de pétrole :

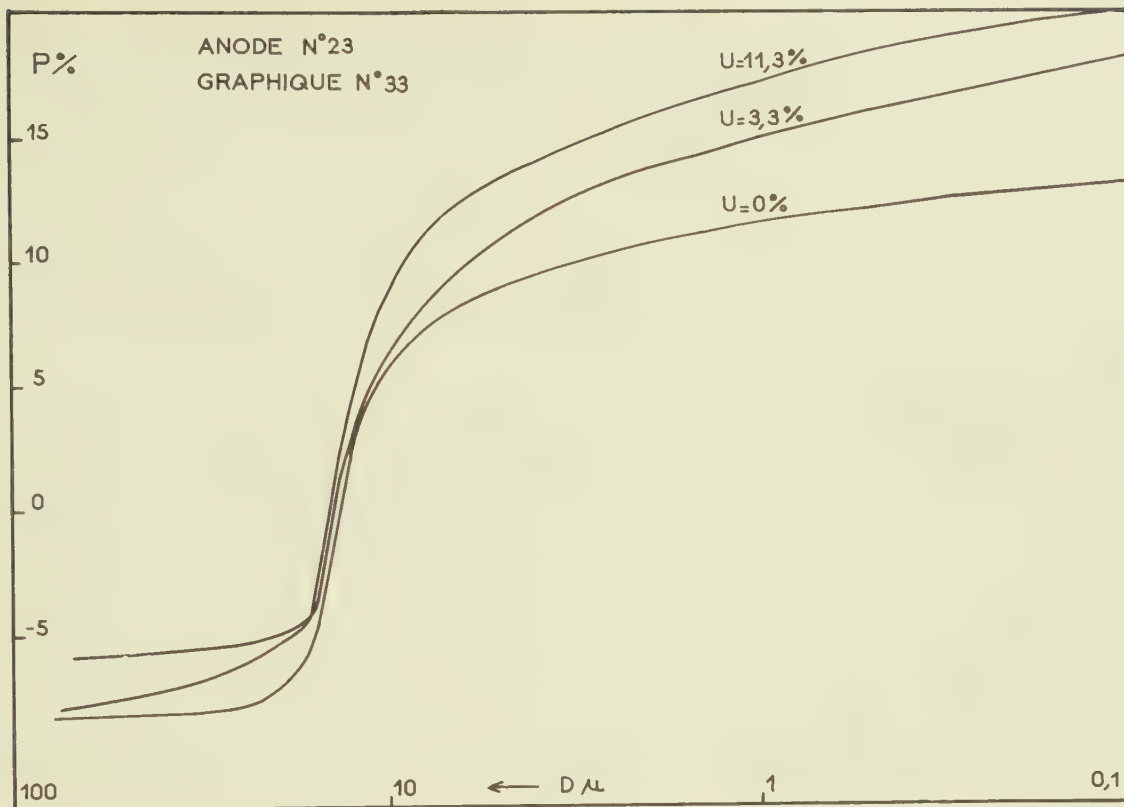
Les électrodes industrielles ont une porosité comprise entre 25 et 30 %, la valeur moyenne étant de 27 %. Il est intéressant de connaître la répartition des pores de ces électrodes en vue de la détermination du régime de combustion de celles-ci dans un essai de carboxyréactivité à une température donnée. Les graphiques n° 29 et 30 présentent les courbes obtenues pour trois des cinq anodes industrielles étudiées précédemment, à savoir les anodes A, D et E et les graphiques n° 31, 32 et 33 quelques spectres d'anodes préparées en laboratoire.

L'influence de la granulométrie du coke de pétrole employé sur le spectre macroporeux apparaît immédiatement. Pour les anodes préparées avec des matières premières d'une granulométrie type (annexe tableau n° 1), il existe un fort pourcentage de pores accessibles aux environs de 10μ . Quand on supprime les grains les plus fins de la fabrication de ces anodes (anode n° 22) les diamètres des pores les plus nombreux s'étalent entre 20 et 80μ . Quant au contraire, il n'entre que des grains fins dans la préparation de l'anode (anode 23), celle-ci présente un spectre poreux très peu étalé autour d'une valeur moyenne légèrement plus élevée que précédemment. En ne supprimant qu'une partie des gros grains (anode 21), on diminue la porosité accessible aux faibles diamètres sans changer de façon notable la répartition dans le spectre.









Entre 5 et 50 μ , on atteint donc essentiellement la porosité intergranulaire de l'anode. On trouve dans le tableau ci-dessous les valeurs de quelques porosités calculées et obtenues expérimentalement au porosimètre à mercure entre 50 et 0,1 μ . La différence de ces deux porosités, donc la porosité non atteinte est indiquée dans la dernière colonne :

Anode	Densité apparente	Densité réelle	P ₁ %	P ₂ %	P ₁ -P ₂
1	1,51	2,107	28,4	20	8,4
2	1,42	2,028	30,0	21	9
3	1,47	2,041	27,6	21	6,6
4	1,49	2,083	29,1	20	9,1
5	1,54	2,058	26	19	7
20	1,48	2,097	30,0	24	6
21	1,51	2,091	27,8	22,5	5,3
22	1,38	2,096	34,2	28	6,2
23	1,55	2,066	25	21	4
A	1,47	2,058	28,5	23	5,5
D	1,49	2,091	28,7	21	7,7
E	1,47	2,037	27,8	22	5,8
A en brai	1,56	2,08	25	18	7
E en brai	1,55	2,07	25,2	17	8,2

Il existe donc une porosité non atteinte sous 150 atmosphères de l'ordre de 6 à 8 %. Cette porosité comprend comme nous allons le voir une porosité fermée non négligeable.

- Ouverture de la porosité fermée en début de combustion :

Les mesures effectuées sur des anodes usées après combustion de quelques pour cent montrent que cette porosité non atteinte est beaucoup plus faible. Le graphique n° 30 indique l'évolution du

spectre poreux pour l'anode D après usure dans le gaz carbonique à 960°C de 1 et 6,8 %. Les résultats pour l'anode 23 usée à 3,3 et 11,3 % sont portés sur le graphique n° 33. On voit nettement que l'on ouvre une partie de la porosité précédemment fermée et que cette porosité est essentiellement constituée par des pores de diamètre inférieur à 5 μ . Des résultats analogues ont été obtenus par Walker sur divers échantillons de graphite.

b) Spectre des pores des électrodes à base de coke de brai :

Nous venons d'envisager tour à tour deux zones de pores nettement distinctes. En prenant des tranches différentes de granulométrie de coke pour la préparation de l'anode, nous avons modifié la répartition des pores supérieurs à quelques μ sans changer de façon notable la répartition des pores inférieurs à quelques μ . Par contre, la combustion d'une anode laisse ce spectre des gros pores sans changement notable et modifie plus particulièrement les diamètres de pores les plus faibles.

L'étude des anodes à base de coke de brai fait ressortir à nouveau cette différence entre les deux parties du spectre. Comme nous l'avons signalé dans la deuxième partie, les spectres de pores des anodes à base de coke de brai se caractérisent par l'absence presque totale de pores inférieurs à quelques μ . Ces anodes fabriquées en respectant la granulométrie type ont un spectre macroporeux pratiquement identique à celui des anodes à base de coke de pétrole, par contre l'absence presque totale de pores de très faibles diamètres est à rapprocher des valeurs excessivement faibles des volumes poreux obtenus sur les cokes de brai. On atteint donc la porosité interne aux grains constituant l'anode à partir d'une dizaine d'atmosphères de pression.

Ces résultats nous amènent à conclure que, de même que dans le cas des mesures effectuées sur granulés, l'on atteint principalement la porosité inter-grains dans les blocs d'anodes pour les mesures effectuées aux basses pressions, c'est-à-dire jusqu'à des diamètres de pores de l'ordre de quelques μ . Il ne s'agit pas ici de l'hétérogénéité possible de l'anode, hétérogénéité provenant des différentes phases constitutives, car l'anode 20 formée entièrement par du coke de pétrole (le liant étant un brai de pétrole), présente un spectre analogue à celles constituées par du coke de pétrole et du brai de houille.

c) Influence de la HTT sur le spectre de pores des électrodes :

Après avoir mis en évidence l'influence de la granulométrie ainsi que celle de la nature du coke support sur les spectres des anodes (la nature du liant n'intervenant pratiquement pas), nous avons opéré quelques essais afin de voir si la température de cuisson modifiait cette répartition des pores car la réactivité des anodes cuites à différentes températures est très variable avec cette HTT. On ne constate pas de différences sensibles entre les spectres de quatre anodes cuites à 1 000-1 150-1 200 et 1 300°C. La porosité non accessible augmente légèrement en fonction de la HTT ce qui peut s'expliquer par une diminution des diamètres de certains pores, mais cette variation est très faible.

d) Influence des spectres de pores sur la cinétique de combustion :

Nous avons étudié dans la deuxième partie, cinq électrodes dans la préparation desquelles n'entrait que du brai correspondant aux cinq brais ayant servi à la préparation des cinq anodes industrielles. Nous avons comparé les cinétiques de combustion de ces deux types d'électrodes qui se correspondent deux à deux, le liant étant le même pour l'électrode industrielle et l'électrode en brai correspondante.

En comparant les pertes de poids de ces deux types d'anodes, on serait amené à conclure que les électrodes en brai sont moins réactives que les électrodes normales, mais dans un cas il s'agit en fait de la perte de poids par carboxyréactivité, dans l'autre de la résultante de la carboxyréactivité et des pertes mécaniques. C'est en effet à partir de deux à trois heures que le délitage (pertes mécaniques de grains de coke qui se déchaussent) commence à se faire sentir sur l'anode industrielle alors qu'il n'intervient pas pour celle en brai, à ce même taux d'usure. On pourrait penser que les carboxyréactivités sont sensiblement égales et non les pertes de poids, toutefois ces deux types d'anodes ne se gazéifient pas exactement avec le même régime de combustion. En effet, pour une anode à base de coke de pétrole, l'attaque ne s'opère que sur une couronne périphérique de l'échantillon, car le cœur n'est pas attaqué, la diffusion dans les pores limite en partie la vitesse de combustion. Il n'en est pas de même pour les anodes en brai où la porosité inférieure à quelques μ est beaucoup plus faible.

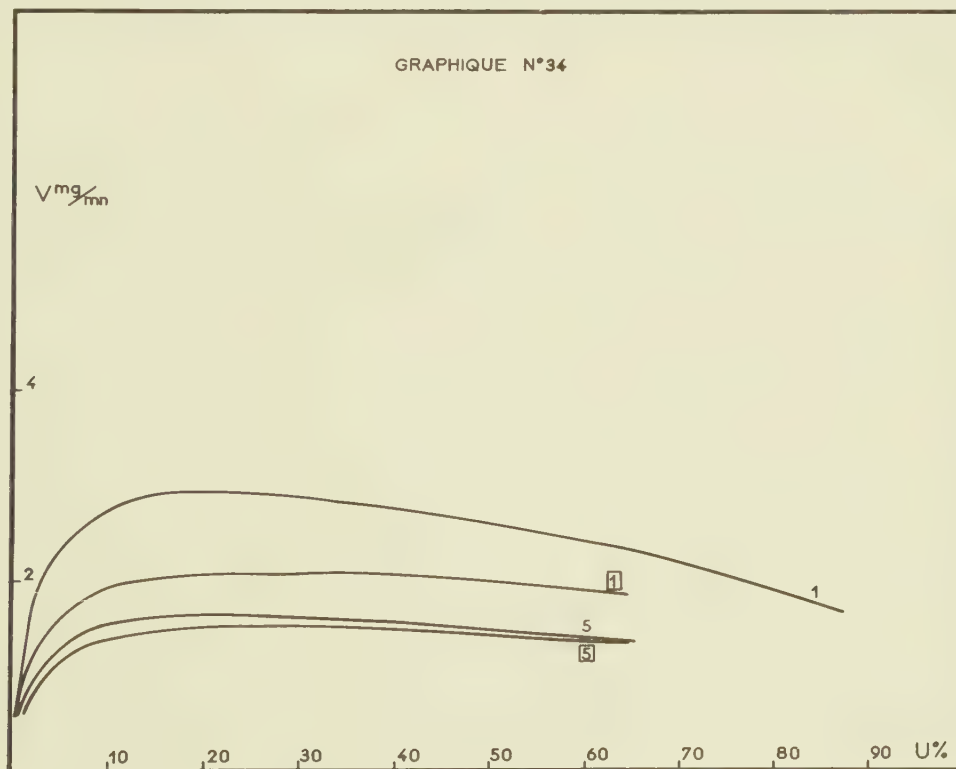
Cherchons pour expliquer ces constatations à partir de quel diamètre de pore la vitesse de combustion commence à être limitée par la vitesse de diffusion du gaz réactif.

A partir de la théorie de Thiele et Wheeler (1951), on peut calculer la vitesse critique de combustion à 960°C dans les pores de 5 μ de rayon qui sont les plus nombreux. On trouve une vitesse vingt fois supérieure à la vitesse constatée expérimentalement. Les pores de rayons égaux ou supérieurs à 5 μ n'interviennent donc pas pour limiter cette vitesse de gazéification.

Calculons maintenant pour quel diamètre de pore la vitesse critique devient égale à la vitesse mesurée expérimentalement ; on trouve des rayons de l'ordre de 0,1 μ , pores qui sont très peu nombreux dans le cas des anodes à base de coke de brai, ce qui explique qu'elles brûlent en régime chimique presque pur vers 960°C.

Ces résultats peuvent se retrouver en comparant les vitesses de combustion de ces deux types d'anodes, d'une part sous la forme de blocs de 1,5 g, d'autre part sous la forme des granulés correspondants. Les résultats sont portés sur le graphique n° 34 pour les anodes 1 et 5. On constate que l'écart des vitesses de combustion sur bloc et sur grains est pratiquement nul pour une anode entièrement en brai et l'on sait qu'en régime chimique pur, la vitesse de combustion est indépendante de la granulométrie. Il n'en est pas de même pour l'anode en coke de pétrole et les anodes industrielles qui brûlent en régime légèrement intermédiaire. En faisant ces essais, l'on constate d'ailleurs que sur des blocs de 1,5 g, il n'y a pas de variation sensible de la forme géométrique de l'échantillon jusqu'à 50 % d'usure et ceci pour les deux types d'anodes. Dans aucun de ces cas, nous ne sommes en régime de diffusion pure, seuls les pores de quelques angströms qui existent dans le cas des coques de brai se gazéifient en régime de diffusion.

Remarque : Signalons qu'une anode de 150 g fortement usée que nous retirons de notre appareil présente une forme tronconique, l'attaque est plus importante du côté de l'arrivée du gaz carbonique, là où celui-ci n'est pas dilué par l'oxyde de carbone formé par la réaction. L'oxyde de carbone joue son rôle d'inhibiteur de combustion, bien que sa concentration ne soit que de quelques pour cent à la sortie de l'appareil.



4 - ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA SURFACE B. E. T. AU COURS DE LA GAZEIFICATION -

Nous avons fait cette étude sur deux anodes industrielles A et D et sur le mélange "coke de pétrole + résidus d'anodes" ayant servi à la fabrication de l'anode A. On ne peut effectuer des me-

sures de surfaces sur blocs que jusqu'à un taux d'usure de l'ordre de 20 %, car au-delà de cette usure le bloc se désagrège lors du transvasement dans l'ampoule servant aux mesures de surface. Les résultats de ces mesures ainsi que l'évolution de la vitesse de gazéification sont donnés sur le graphique n° 35 pour l'anode A (on obtient des courbes de même aspect pour l'anode D). Il y a augmentation de la surface B. E. T. jusqu'à 5 à 10 % d'usure alors que la vitesse de combustion croît jusqu'à 20 %. Le rapport V/S passe ici par un minimum.

Pour le mélange A, les résultats des mesures de surface B. E. T. en cours de combustion sont les suivants :

U %	0	10	30	40	60	80
Sm ² /g	0,91	1,27	1,12	1,03	1,32	1,90

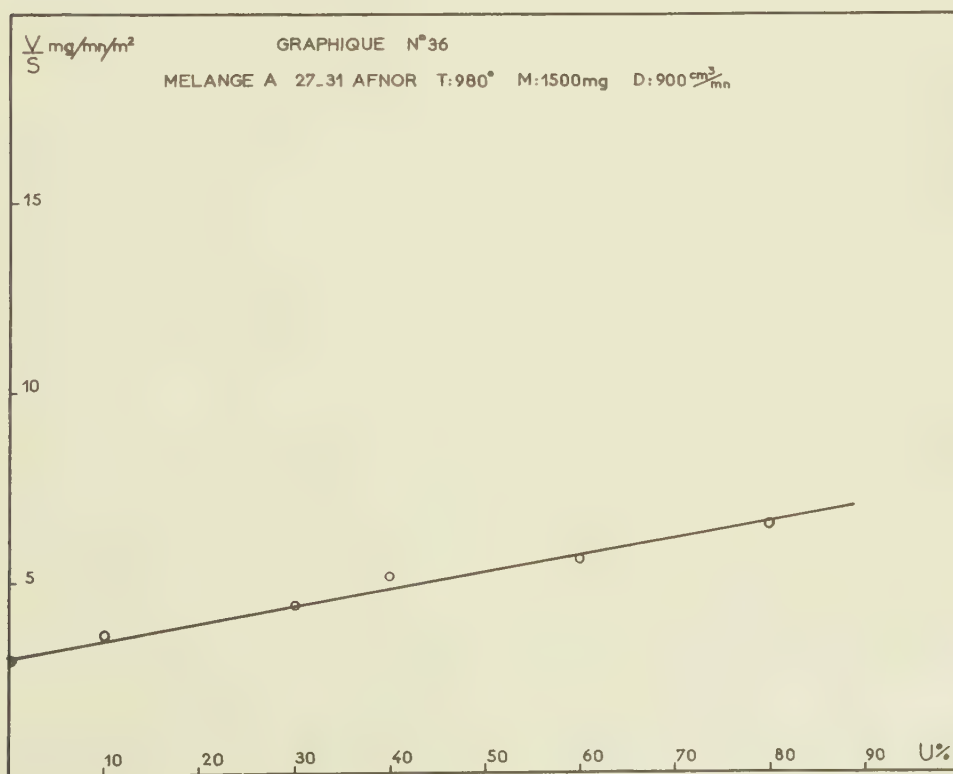
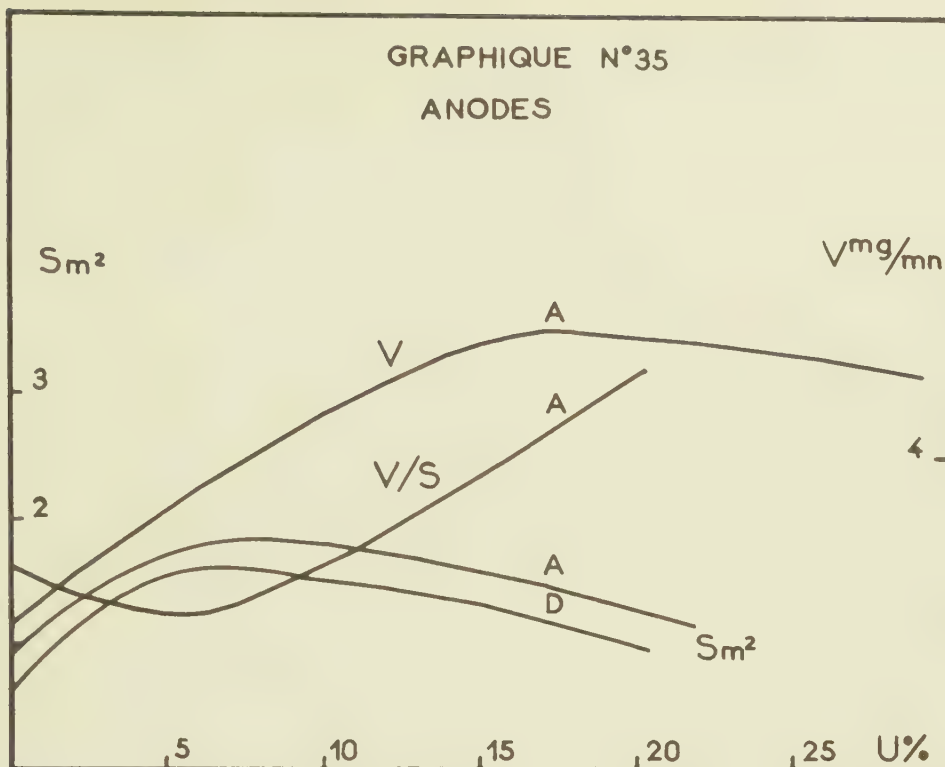
Le rapport V/S croît linéairement avec l'usure de l'échantillon comme on peut le constater sur le graphique n° 36. Nous pensons que cette activation de la surface est due à l'accumulation des cendres sur la surface active du charbon, en effet les résidus d'anodes apportent un pourcentage élevé de matières minérales.

Remarque :

1/ Dans tous les cas, les surfaces B. E. T. mesurées sur des blocs croissent au début de la combustion car il y a ouverture d'une partie de la porosité fermée comme nous l'avons signalé précédemment. L'ouverture d'une partie de la microporosité ne fait qu'accroître ce phénomène.

2/ Les résultats des mesures de surface B. E. T. indiqués ci-dessus sont les moyennes des valeurs obtenues par adsorption d'azote et d'argon. Ces valeurs sont en accord quand on attribue une surface de 16,2 Å² à la molécule d'azote adsorbée et de 13,8 Å² pour celle d'argon.

Par contre nous avons constaté sur des mesures signalées au cours des chapitres précédents qu'il faut attribuer une valeur de 17,1 Å² à la molécule d'argon adsorbée si l'on donne une valeur de 19,4 Å² celle de krypton.



CONCLUSIONS

L'étude entreprise sur les cokes de brai de houille, les cokes de pétrole et un coke de gilsonite parallèlement à celle conduite au laboratoire sur d'autres carbones prégraphitiques nous a permis de montrer, en opérant dans des conditions telles que la gazéification s'opère en régime chimique, que la grande réactivité de ces cokes ne pouvait s'expliquer au moyen d'un critère de surface. Ces cokes qui présentent en effet des surfaces B. E. T. de l'ordre de grandeur de celles des graphites industriels, dont ils sont les matières premières, ont des réactivités considérablement plus élevées.

Nous pensons donc que la provenance de chaque coke et son mode de cokéfaction, donc sa structure, fixe la valeur moyenne de sa réactivité, qui est sans corrélation, d'un type de coke à l'autre, avec les différents paramètres physiques couramment mesurés.

Néanmoins, à l'intérieur d'un groupe de cokes donné, ces paramètres peuvent influencer de façon prépondérante sur la réactivité des produits étudiés, c'est ainsi que H. Guérin et M. Bastick ont trouvé une corrélation entre la surface B. E. T. développée au cours de combustion et la réactivité des cokes métallurgiques.

De même l'étude cinétique de ces différents cokes nous a permis d'établir que l'évolution de la vitesse de gazéification en fonction du degré d'usure était caractéristique d'un type de coke donné. C'est ainsi que dans le cas des cokes de pétrole, cette vitesse diminue avec l'usure de l'échantillon alors qu'elle est quasiment indépendante de l'avancement de la réaction dans le cas des cokes de brai. Elle croît, par ailleurs, jusqu'à 70 % d'usure, pour le coke de gilsonite.

A ces variations de la vitesse de gazéification correspondent des variations parallèles de la surface B. E. T. dans le cas des cokes de pétrole et de gilsonite. Par contre il n'apparaît pas de corrélation nette entre les variations de ces deux grandeurs dans le cas des cokes de brai.

La forme générale des courbes de la vitesse de gazéification en fonction du degré d'avancement de la réaction paraît donc être en relation étroite avec la texture particulière de chaque groupe de cokes : coke de pétrole, coke de brai, coke de gilsonite, alors que la valeur moyenne de cette vitesse dépend essentiellement de son origine, donc de sa structure.

Nous pensons que pour l'étude de cette texture, et compte tenu du fait que la méthode de Pierce est inapplicable étant donné les très faibles valeurs des surfaces B. E. T. de ces cokes, on peut obtenir d'utiles renseignements sur leur microporosité en suivant l'évolution de la surface B. E. T., d'une part, au cours de la combustion, d'autre part en fonction de la température de préparation.

Les cokes très microporeux manifestent en effet au début de la combustion une augmentation de la surface B. E. T. qui ne reflète souvent que l'accessibilité croissante des micropores au gaz employé pour les mesures de surface. La variation de cette surface B. E. T. au cours de la gazéification est en rapport direct avec la valeur réelle de la surface que l'on peut atteindre par diffusion centrale de rayons X (par la méthode de Porod, par exemple). Nous avons pu ainsi montrer le caractère très microporeux du coke de gilsonite et l'absence presque totale de micropores dans le cas des cokes de pétrole.

Ces résultats sont confirmés par les mesures effectuées au porosimètre à mercure, qui correspondent à des volumes de pores compris entre 1,5 et 0,015 μ de l'ordre de 0,01 cc/g pour les cokes de brai contre 0,05 cc/g pour les cokes de pétrole.

La détermination des paramètres cinétiques a été effectuée dans le cas de la gazéification de ces cokes par le gaz carbonique. L'énergie d'activation qui diminue avec l'usure de l'échantillon

a une valeur moyenne, comprise entre 0 et 50 % d'usure, de 50 Kcal/mole pour les cokes de brai et 45 Kcal/mole pour les cokes de pétrole.

L'ordre de la réaction varie généralement avec la pression partielle du gaz carbonique, et la vitesse de réaction peut être représentée par une relation de la forme : $v = kp + \text{constante}$ où p désigne la pression partielle du gaz carbonique dans le mélange réactionnel.

L'oxyréactivité des cokes de pétrole et du coke de gilsonite est considérablement plus élevée que celle des cokes de brai, alors que les carboxyréactivités de ces différents cokes sont du même ordre de grandeur ; ce résultat vient confirmer l'importance de la structure du coke que met en relief nos recherches.

Après avoir étudié séparément les cokes de pétrole et les cokes de brai nous avons examiné les produits résultant de la pyrogénéation de mélanges : cokes de pétrole et brais, pour lesquels la cokéfaction du brai s'effectue en présence d'un coke de pétrole support, et qui constituent d'une part le produit intermédiaire de la préparation des graphites, d'autre part les anodes précuites utilisées dans la fabrication électrochimique de l'aluminium.

On a pu notamment montrer que les propriétés du brai cokéfié en présence de ce coke support étaient très différentes de celles du brai cokéfié seul. En particulier, la carboxyréactivité du coke liant (brai cokéfié dans l'électrode) est supérieure à celle du même brai cokéfié seul. Parallèlement, "le carbone fixe" du brai cokéfié obtenu en présence d'un support est plus élevé que lors d'une cokéfaction séparée. Les surfaces B. E. T. de ces électrodes sont généralement très supérieures à celles des cokes correspondants. L'étude de leur porosité effectuée sur des cylindres révèle l'importance de la porosité du coke support et de sa granulométrie sur la répartition des pores de l'électrode.

Lors de l'étude de la variation de la réactivité de ces électrodes en fonction de leur plus haute température de traitement, on a pu mettre en évidence, d'une part que la loi de chauffe suivie pour l'atteindre est importante, d'autre part que cette température constitue un critère insuffisant pour caractériser un carbone prégraphitique ; en effet une chauffe prolongée à une température inférieure à celle-ci modifie tous les paramètres de ces cokes : densité réelle, surface B. E. T. , porosité, cristallinité et notamment la réactivité.

BIBLIOGRAPHIE

- J. BASTICK - Contribution à l'étude des gels de silice et de leurs groupements superficiels par l'adsorption de corps polaires. Thèse Nancy, 1958.
- M. BASTICK - Bull. Soc. Chim. France 1957, 538-543.
- E. BAUER et F.M. LANG - Journal de Chimie Physique 1961, 759-61.
- BEEBE, BEEKWITH et HONIG - J. Am. Chem. Soc. 1945, 67, 1554-1558.
- M. BESTOUGEFF, G. GUIOCHON et J. JACQUE - C.R. Acad. Sci. 1962, 254, 266-268.
- M. BOCQUET, J. GENISSON et J. SAILLEAU - Mise au point d'un porosimètre à mercure. Application à l'étude des graphites nucléaires. Rapport C. E. A. 1961 n° 2093.
- R.L. BOND et D.H.T. SPENCER - Industrial Carbon and Graphite Conference held in London, 1957, p.231 Society of Chemical Industry, London 1958.
- S.B. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER - J. Amer. Chem. Soc. 1938, 60, p.309.
- P. CHICHE et S. DURIF - 4ème Conférence Internationale sur la science du charbon, 1961.
- J. GADSBY, C.N. HINSHELWOOD et K.W. SYKES - Proceed. of the Roy. Soc. of London, 1946, série A, 187, 129-151.
- J. GADSBY, F. LONG, P. SLEIGHTOLM et K.W. SYKES - Proceed. of the Roy. Soc. of London, 1948, série A, 193, 357-376.
- P.N. GALUSHKO et B.V. KANTOROVICH - Trudy Inst. Goryuchikh Iskopaemykh, Akad. Nauk, S.S.S.R., 1959, 11, 39-45. (Chemical Abstracts, 1961, 55, 18.256).
- N.C. GANGULI, P.N. MUKHERJEE et A. LAHIRI - Fuel, 1961, XL, 525-526.
- E. GRAND'RY et H. RENSON - Revue Universelle des Mines 1961, XVII, n° 3.
- H. GUERIN - Le problème de la réactivité des combustibles solides, Paris 1945, Dunod.
- H. GUERIN, J. BASTICK, M. BASTICK et M. MOUTACH - C.R. Acad. Sci. 1955, 240, 2524-2526.
- H. GUERIN et M. BASTICK - Détermination de la carboxyréactivité intégrale des combustibles solides. XXXIème congrès de Chimie industrielle, Liège, 1958.
- E.A. GULBRANSEN et K. ANDREW - Ind. Engng Chem. 1952, 44, 1039 et 1045-1048.
- HAUL - Chemie Ing. Techn. 1960, 32, 349-354.
- G. HOYNANT - Influence inhibitrice de traces de composés hydrogénés sur la vitesse d'oxydation des graphites artificiels. Thèse, Nancy, 1959.
- M. JACQUET - Contribution à l'étude de la réactivité du graphite vis-à-vis du gaz carbonique. Thèse, Nancy, 1959.
- M. JACQUET et H. GUERIN - Bull. Soc. Chim. France, 1962, 411-418.
- Kh.I. KOLODTSEV et A.G. SEREBRYAKOVA - Teploenergetika, 1961, 8, 34-7. - (Chemical Abstracts, 1961, 55, 19.426).
- LAHRER - Journal de Chimie Physique, 1960, 1107-1108.

- R. MAGRONE - Influence de la porosité des graphites sur la cinétique de combustion. Thèse, Nancy, 1954.
- W. PRUSS - Brennstoff Chemie 1961, 157-160.
- ROSENBERG - J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 2929-2934.
- J. SERPINET - Contribution à l'étude de l'influence de la porosité sur la vitesse d'oxydation du carbone. Thèse, Nancy, 1956.
- SING, SWALLOW - J. Appl. Chem. 1960, 171-175.
- P.L. WALKER, C.R. KINNEY et D.O. BAUMBACH - Journal de Chimie Physique 1961, 86-96.
- A. WHEELER - Advances in Catalysis, 1951, vol.III, New-York 249-327.
- E. WICKE, H.H. KOPPER et G. WURZBACHER - Journal de Chimie Physique, 1961, 25-33.
- P.K.C. WIGGS - Prediction of optimum binder content of a carbon mixing by use of the mercury porosimeter. Proceed. of the Fourth conference on carbon, Buffalo, 1960, 639-643.
- P.Z. ZWIETERING et D.W. Von KREVELEN - Fuel 1954, 33, 331-337.

ANNEXES

I - Sur la préparation des cokes de brai.

Les cokes de brai sont en général préparés en deux temps :

1/ Cuisson du brai jusqu'à l'obtention d'un semi-coke vers 500-550°C suivant une loi de chauffe connue. Cette montée en température s'effectue soit en 24 heures, soit en 125 heures (5 jours), exceptionnellement en 40 jours.

2/ Calcination de ce semi-coke qui s'effectue soit dans un four industriel (durée totale du cycle de cuisson : 21 jours, température maximum atteinte après 15 jours environ et 400-550°C après 5 jours), soit dans un four de laboratoire suivant un cycle de caractéristiques variables.

Tous les produits cuits à 1120 et 1200°C ont été obtenus par un traitement de 21 jours au four industriel. (chauffe lente).

Les produits obtenus à 950°C sont obtenus en laboratoire par pyrogénéation du semi-coke de 500 à 950°C en quatre heures, suivie d'un séjour de trois heures à cette température. (chauffe rapide).

Il est néanmoins possible de cokéfier le brai en un seul temps à la température choisie. Les produits préparés à 1000, 1150 et 1300°C ont été obtenus par pyrogénéation directe du brai dans un four de laboratoire. La montée en température s'est effectuée dans les trois cas en 85-90 heures. Nous remarquons que dans tous les cas, les produits ne sont maintenus que quelques heures, exceptionnellement une journée à leur HTT.

II - Sur la composition et la préparation des anodes précuites.

Tableau n° 1

Granulométrie des cokes utilisés dans la fabrication des électrodes.

Vide de maille en mm	Electrode 1 à 20	Electrode 21	Electrode 22	Electrode 23
12,700	% 0	-	-	-
5,840	15	-	-	-
3,330	7	-	-	-
1,710	11	-	-	-
0,800	12	-	-	-
0,360	10	32,5	50	-
0,160	10	32,5	50	30
0,090	10	10	-	35
passant 0,090	25	25	-	35

Tableau n° 2
Analyse de différents cokes

	CB 524	C 590	C 355	CP 10	CP 10S	Gilsonite	C 493
Densité réelle	1,972	2,044	1,995	1,941	2,089	1,990	2,064
Mat. Volat. %	0,33	0,23	0,15	0,38	0,76	0,38	0,05
Cendres	0,68	0,50	0,20	0,37	0,24	0,30	0,27
Soufre total %	0,68	1,88	1,50	1,50	-	0,08	1,27
Si ppm	670	47	160	320	-	290	195
Fe	880	540	230	415	-	300	145
Ti	13	15	10	3	-	15	1,5
V	15	160	80	80	-	3	170
Al	830	120	170	215	-	490	125
Ca	166	440	100	465	-	140	270
Mg	58	39	-	22	-	49	15
Mn	26	5	5	5	-	2	2
Cr	81	4	5	1	-	11	1,5
Cu	4	33	10	35	-	1	50
Zn	53	7	-	40	-	Traces	29
Ni	12	1	55	155	-	38	90

Tableau n° 3
Liste et repères des électrodes.

N° Electrode	Coke	Brai	% de brai	Réactivité T C		Densité réelle	Température de calcination
1	C 590	V	17	14,2	1,80	2,107	1 200
2	"	-	-	17,9	2,71	2,028	1 000
3	"	-	-	17,1	2,32	2,041	1 150
4	"	-	-	15,0	2,0	2,083	1 300
5	C.B.	-	-	9,8	1,34	2,058	1 200
6	C.B.	-	-	22,8	-	1,977	1 000
7	CP 10	-	-	16,3	2,58	-	1 200
8	Gilsonite	-	-	12,1	2,00	-	1 200
9	C 355	-	-	8,4	1,14	2,088	1 200
10	"	-	-	15,9	-	2,007	1 000
11	"	-	-	12,5	-	2,048	1 150
12	"	-	-	10,0	-	2,069	1 300
13	CP 10S	-	-	17,2	2,44	-	1 200
14	C 590	-	15	16,5	2,45	-	1 200
15	"	-	17	-	2,43	-	1 200
16	"	-	20	15	2,62	-	1 200
17	C 590	L	17	14,4	2,17	-	1 200
18	"	VfT	-	14,7	1,88	-	1 200
19	"	HGD	-	15,6	2,18	-	1 200
20	"	B.P.	-	14,3	1,68	2,097	1 200
21	"	V	-	-	2,19	2,091	1 200
22	"	V	-	-	2,48	2,096	1 200
23	"	V	-	-	2,41	2,066	1 200

85 % de C 590 + 15 % de résidus d'anodes (Tableau n° 5).

Tableau n° 4
Analyse des différents brais

	Brais Neunkirchen				
	A	B	C	D	E
Pt de ramollissement K.S.	80,7	82,2	83,1	83,9	80,7
Carbone fixe total	52,73	51,73	50,3	50,57	50,72
Insoluble dans l'huile d'anthr.	11,00	10,46	9,43	8,19	8,20
Insoluble dans le benzène	33,39	33,16	32,32	31,65	29,00
	Völklingen (V)	Libercourt (L)	V.F.T.	H.G.D.	Brai de pétrole Reilly Kaiser
Pt de ramollissement K.S.	78,5	78,1	77,1	65,5	86
Carbone fixe total	51,65	51,33	50,67	40,2	56,93
Insoluble dans l'huile d'anthr.	10,96	9,71	13,56	2,74	15,32
Insoluble dans le benzène	34,75	32,87	35,69	17,11	36,07

Tableau n° 5
Analyse des résidus d'anodes - C 502

Densité réelle	2,075
Matières volatiles	0,28 %
Cendres %	5,51 %
Soufre total	1,20 %
Si	0,10 %
Fe	0,28 %
Al	1,17 %
Ca	0,13 %
Mg	0,06 %
Ti	50 ppm
V	85 ppm
Mn	27 ppm
Ni	130 ppm
Cr	29 ppm

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS.....	3
INTRODUCTION.....	5
PREMIERE PARTIE - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	7
1 - Les essais de réactivité.....	7
2 - Les appareils pour la mesure des surfaces B.E.T.	9
3 - Porosimètre à mercure.....	9
4 - Obtention des mélanges de gaz.....	11
5 - Microscopie optique.....	11
DEUXIEME PARTIE - CARBOXYREACTIVITE DES COKES DE BRAI DE HOUILLE.....	13
1 - Généralités.....	13
2 - Etude de brais Neunkirchen.....	13
3 - Etude de quatre cokes de brai de houille et d'un coke de brai de pétrole.....	23
4 - Etude d'un coke de brai industriel.....	23
5 - Etude de l'ordre de la réaction.....	25
TROISIEME PARTIE - CARBOXYREACTIVITE DES COKES DE PETROLE.....	29
1 - Généralités.....	29
2 - Etude de la vitesse de gazéification.....	29
3 - Etude de l'évolution de la surface B.E.T. au cours de la gazéification.....	30
4 - Etude de la porosité.....	31
5 - Etude de l'énergie d'activation.....	31
6 - Etude de l'ordre de la réaction.....	32
QUATRIEME PARTIE - CARBOXYREACTIVITE DU COKE DE GILSONITE.....	33
1 - Généralités.....	33
2 - Etude de la vitesse de gazéification.....	33
3 - Etude de la porosité.....	33

	Pages
CINQUIEME PARTIE - OXYREACTIVITE DE CES DIFFERENTS COKES.....	35
1 - Généralités.....	35
2 - Etude de la vitesse de gazéification.....	35
SIXIEME PARTIE - LES MELANGES "COKE DE PETROLE-BRAI" APRES CUISSON (ELECTRODES).....	39
1 - Généralités.....	39
2 - Etude de la carboxyréactivité de diverses électrodes.....	40
3 - Etude de la porosité.....	47
4 - Etude de l'évolution de la surface B.E.T. au cours de la gazéification.....	53
CONCLUSIONS.....	57
BIBLIOGRAPHIE.....	59
ANNEXES.....	61

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

APPLICATION DE LA DIFFUSION DES RAYONS X AUX
PETITS ANGLES A L'ETUDE DE SUBSTANCES HETEROGENES

Vu et approuvé
Orsay, le 3 Juillet 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal n° 250 - 1962

